Über salzkryoskopische Messungen und Diffusionsmessungen an basischen Aluminiumnitrat-Lösungen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Lalji Tripathi

aus Banaras - Indien

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546826_0056

Über salzkryoskopische Messungen und Diffusionsmessungen an basischen Aluminiumnitrat-Lösungen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Lalji Tripathi

aus Banaras - Indien

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Berichter: Prof. Dr. K. F. Jahr
2. Berichter: Prof. Dr. P. W. Schenk

Eingereicht am: 16. 6. 1961
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Nov. 1961

Tag der Promotion: - 9. Dez. 1961

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	4
	a) Einführung	4
	b) Problemstellung	5
II.	Darstellung der basischen Aluminiumnitratlösungen	9
	a) Nomenklatur	9
	b) Darstellung der Lösungen mit Hilfe von Anionenaustauschern	10
III.	Teilchenzahlmessungen	15
	a) Grundlagen und Vorteile der salzkryoskopischen Methode	15
	b) Beschreibung der benutzten Apparatur	17
	c) Konzentrationsberechnung für die kryoskopisch vermessenen Lösungen	19
	d) Im System Eis - KNO_3 vermessene Testsubstanzen	20
	e) Die Messwerte der basischen Al-Nitratlösungen	21
	f) Auswertung der kryoskopischen Messungen	27
IV.	Diffusionsmessungen nach einer Kurzwegmethode	33
	a) Grundlage der Diffusion	33
	b) Die Ermittlung spezieller Diffusionskoeffizienten nach einem Kurzwegdiffusionsverfahren	34
	c) Experimenteller Teil	38
	1. Die Diffusionsapparatur	38
	2. Ausführung der Versuche	40
	3. Auswertebeispiel	41
	d) Ergebnisse der Diffusionsmessungen	44

Seite

e) Vergleich der Diffusionsmessungen mit den salzkryoskopischen Untersuchungen 49

V. Vergleich der Ergebnisse mit den Untersuchungen anderer Autoren und Entwicklung der Vorstellungen, die sich über die Hydrolysevorgänge in basischen Al-Salzlösungen ergeben 58

VI. Zusammenfassung 66

VII. Literaturverzeichnis 68

I. Einleitung

a) Einführung

In reinem Wasser ist die Konzentration der OH- und H_3O-Ionen gleich groß. Wird jedoch eines der Ionen aus dem System entfernt, so macht sich eine Veränderung der Konzentrationen durch eine saure oder alkalische Reaktion bemerkbar. Dies wird auch bei der Hydrolyse beobachtet. Die Hydrolysenreaktion einfacher 1-1wertiger Salze kann mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes durch die Angabe einer Hydrolysenkonstante beschrieben werden. Bei Salzen, die sich von mehrwertigen schwachen Säuren oder mehrwertigen schwachen Basen ableiten lassen, wird der Hydrolysenprozeß oft von einer Aggregation der Ionen begleitet; es bilden sich Isopolyanionen oder Isopolykationen, die als Vorstufen der langsam gefällten hochmolekularen Oxydhydrate, bzw. Hydroxyde betrachtet werden müssen. Der Vorgang der Aggregation läßt sich nicht mehr durch die Angabe einer einzigen Gleichgewichtskonstante (Hydrolysenkonstante) erfassen; eine Untersuchung dieser komplizierten Prozesse der Ionenaggregation erfordert vielmehr eine gründliche Ermittlung der Teilchenzahlveränderungen, der Teilchengewichte, des pH-Wertes und, wenn möglich, weiterer aktueller Konzentrationen der beteiligten Ionen für jede einzelne Stufe der Hydrolyse.

Es wurde oft beobachtet, daß bei der Hydrolyse von Salzen mehrwertiger schwacher Säuren die Aggregation der Ionen diskontinuierlich über bestimmte Zwischenstufen ausgezeichneter Stabilität vor sich geht, wenn man zu den Salzlösungen eine Mineralsäure sukzessive hinzufügt. Demgegenüber führt die Aggregation bei der Hydrolyse von Salzen mehrwertiger schwacher Basen in der Regel zu einer ganzen Folge von Hydrolyseprodukten, deren Zusammensetzung und Aggregationsgrad sich mit fortschreitender Hydrolyse weitgehend stetig verändern. Im Verlauf der Reaktion werden die Polykationen zunehmend stärker basisch, und gleichzeitig steigen die Teilchengewichte an. Unter bestimmten Bedingungen ist nach dieser Vorstellung eine Ionenart der Menge nach in der Lösung vor-

herrschend, aber daneben existieren auch kleinere Konzentrationen an Polykationen mit größeren oder kleineren Aggregationsgraden. Alle diese Ionen stehen untereinander im chemischen Gleichgewicht. Nur in besonders günstigen Fällen wird die Isolierung definierter basischer Salze aus diesen Lösungen möglich sein. Ein diesen Vorstellungen entsprechendes Verhalten ist auch bei der Hydrolyse der Aluminiumsalze beobachtet worden.

b) Problemstellung

In einer größeren Anzahl zum Teil ausführlicher Arbeiten wurden die Hydrolysevorgänge an basischen Aluminiumchlorid-, -nitrat-, -perchlorat- und -sulfatlösungen untersucht. Die nach den verschiedenartigen Methoden erhaltenen Ergebnisse führen insofern zu einer gemeinsamen Auffassung, als die Bildung von Polyionen bei der Hydrolyse als erwiesen gilt und die Annahme gemacht wird, daß die Aggregation der Al-Teilchen dabei über Oxo- oder Hydroxogruppen erfolgt. Keine Übereinstimmung besteht jedoch über den Aggregationsgrad der in vergleichbaren Lösungen vorliegenden Polykationen und über die Anzahl der die Verknüpfung der Al-Teilchen bewirkenden OH-Gruppen. Auch die Umwandlung einer diol-Brücke in eine Oxo-Verknüpfung bei einem als "Alterung" bezeichneten Prozeß ist hier zu diskutieren. Über die Form der Teilchen entwickelte konkretere Vorstellungen, die über die als einfachste Hypothese allgemein angenommene Kettenform der Polyionen hinausgehen,(wie z. B. die Annahme einer in höher basischen Lösungen eventuell erfolgenden Verzweigung der Ketten oder einer Ausbildung von ringförmigen Aggregaten) haben vorerst noch weitgehend spekulativen Charakter. Im Zusammenhang mit der letztgenannten Hypothese bleibt auch die schwer zu prüfende Frage offen, ob oder inwieweit bei der Hydrolyse der Aluminiumsalze etwa Polykationen bevorzugter Stabilität gebildet werden, indem die beim Fortschreiten der Hydrolyse beobachtete Teilchenzahlabnahme im wesentlichen durch die Verschiebung

eines einzigen Gleichgewichtes zwischen monomeren Al-Ionen einerseits und nur einer höher aggregierten Teilchenart andererseits gedeutet wird. Es ist zu erkennen, daß die über den Lösungszustand der basischen Aluminiumsalze entwickelten Vorstellungen noch nicht geeignet sind, um alle an den Lösungen gemachten Beobachtungen zu erklären. Die zum Teil unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen haben ihre Ursache offenbar in den verschiedenen Untersuchungsmethoden, deren Ergebnisse sich oft nicht direkt miteinander vergleichen lassen, und auch darin, daß die Eigenschaften der basischen Aluminiumsalzlösungen sowohl von den begleitenden Anionen, als auch von den zur Bereitung der Untersuchungslösungen verwendeten Darstellungsmethoden abhängen. Aus diesem Grunde sind von K.F. Jahr und Mitarbeitern[1)2)3)4)] in den letzten Jahren mit denselben Methoden die Hydrolysevorgänge in basischen Aluminiumnitrat-, -perchlorat-, -sulfat- und -chloridlösungen vergleichend untersucht worden. Im wesentlichen wurden salzkryoskopische Teilchenzahlbestimmungen und Diffusionsmessungen ausgeführt, da hiermit direkt der Aggregationsverlauf ermittelt werden kann. Dabei zeigte es sich, daß dem schon erwähnten Einfluß der Darstellungsmethode offenbar eine erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden ist. Während an den Systemen $Al^{+++} - OH^- - SO_4^{--} - H_2O$ und $Al^{+++} - OH^- - Cl^- - H_2O$, deren Untersuchungslösungen durch Auflösen von metallischem Aluminium im Unterschuß der Säuren bereitet wurden, mit zunehmender Hydrolyse eine stetige Abnahme der Teilchenzahl zu beobachten war, ergab die ausgeführte analoge Untersuchung an Lösungen des Systems $Al^{3+} - OH^- - NO_3^- - H_2O$ ein davon abweichendes Ergebnis. Es wurde von K.F. Jahr und A. Brechlin[1)] in Übereinstimmung mit den von G. Jander und A. Winkel[5)] an entsprechenden Lösungen ausgeführten Diffusionsmessungen so interpretiert, daß der Aggregationsvorgang zwei deutliche Verzögerungen erleidet. Nun waren die zu diesen Untersuchungen verwendeten Lösungen jedoch nach einer anderen Methode dargestellt, indem die neutralen Aluminiumnitratlösungen durch Zugabe von Ammoniak

(G. Jander und A. Winkel[5]), bzw. von Kalilauge (K.F. Jahr und A. Brechlin[1]) hydrolysiert worden waren. Dieses Darstellungsverfahren hat jedoch mehrere Nachteile:

1. Das Einrühren der verhältnismäßig konzentrierten Basen bedingt eine höhere Ungenauigkeit in der Zusammensetzung der bereiteten Lösungen und erfordert überdies bei der Darstellung der zu den kryoskopischen Messungen benötigten höher konzentrierten Lösungen ein großes experimentelles Geschick, um wirklich klare Lösungen zu erhalten.

2. Durch diese Art der Darstellung enthalten alle Lösungen Fremdelektrolyt, was für einige Untersuchungen unerwünscht ist. Darüberhinaus ist beobachtet worden, daß die Eigenschaften der basischen Al-Salzlösungen schon allein davon abhängen können, ob sie in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Fremdelektrolyten dargestellt worden sind[+].

3. Das Einrühren der in der Regel 2- bis 4-molaren Lauge verursacht eine örtlich stark alkalische Reaktion, so daß zuerst die intermediäre Bildung von Aluminationen zu erwarten ist, die sich über das Hydroxyd in basische Salze umwandeln. Inwieweit sich in diesen Lösungen dann das ihrer Zusammensetzung entsprechende Gleichgewicht bis zum Zeitpunkt der Messung einstellt, wird im wesentlichen von den experimentellen Bedingungen des Mischungsvorganges, von den Konzentrationen der reagierenden Lösungen und von dem angestrebten Säure-Basenverhältnis der darzustellenden basischen Lösungen abhängen.

Demgegenüber werden die durch Umsetzung von metallischem Aluminium mit einem Säureunterschuß erhaltenen basischen Salze

---

[+] Der Nachweis dafür ist jedoch bisher nur für sehr konzentrierte Salzlösungen geführt worden (vergl. hierzu Lit. 4, Kapitel III,e).

durch sukzessive Hydrolyse gebildet, wobei alle höher basischen Produkte die Zustände der niedriger basischen durchlaufen. Diese Darstellungsmethode läßt sich jedoch infolge der Reduktion der Salpetersäure auf die Bereitung von basischen Aluminiumnitratlösungen nicht anwenden.

Es ist nun das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine Darstellungsmethode für basische Aluminiumnitrate auszuarbeiten, bei der die oben erwähnten Nachteile weitgehend vermieden werden, und die danach bereiteten Lösungen mit Hilfe der salzkryoskopischen Methode zu untersuchen. Zur Ergänzung werden an diesen Lösungen Diffusionsmessungen ausgeführt, die nach einem Kurzwegdiffusionsverfahren mit optischer Konzentrationsbestimmung vorgenommen werden, für das kürzlich H. Kudelka im Laboratorium von K.F. Jahr eine Auswertemethode ausgearbeitet hat.

II. Darstellung der basischen Aluminiumnitratlösungen

a) Nomenklatur

Bevor auf die Darstellung der basischen Aluminiumnitratlösungen eingegangen wird, ist es erforderlich, die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur anzugeben. Die analytische Zusammensetzung der Lösungen wird zweckmäßig durch die Formel

(II,1) $$Al_n(OH)_m(NO_3)_x$$

beschrieben, mit der noch keine Aussagen über die in den Lösungen vorliegenden Teilchen gemacht werden. Da Aluminium dreiwertig ist, muß jeweils die Beziehung

(II,2) $$3n = m + x$$

erfüllt sein. Während H.W. Kohlschütter und P. Hantelmann[6] für die Angabe der analytischen Zusammensetzung den Quotienten $\frac{m}{3n}$ benutzen und die Lösungen damit als $\frac{m}{3n}$ - basisch bezeichnen, wird in der vorliegenden Arbeit das als Basizitätsgrad B bezeichnete Verhältnis

(II,3) $$B = \frac{m}{n}$$

verwendet. Zur Bereitung der Lösungen ist es zweckmäßig, das Säure - Base - Verhältnis

(II,4a) $$y = \frac{x}{n}$$ bzw.

(II,4b) $$y = \frac{G_{NO_3} \cdot M_{Al}}{G_{Al} \cdot M_{NO_3}}$$

G_{NO_3} = analytischer Gehalt der Lösungen an Nitrat in Gramm,

G_{Al} = " " " " Aluminium in Gramm,

M_{Al} = Atomgewicht des Aluminiums,

M_{NO_3} = Molgewicht des Nitrations,

zu verwenden, das mit dem Basizitätsgrad durch die Relation

(II,5) $$B = 3 - y$$

verbunden ist, wie aus (II,4) mit (II,3) aus (II,2) folgt.

b) Darstellung der Lösungen mit Hilfe von Anionenaustauschern

Von den für die Darstellung basischer Al-Salzlösungen bekannten Methoden:

(II,6)
a) Einrühren von Lauge in neutrale Aluminiumsalzlösungen,
b) Einrühren von Säure in Aluminatlösungen,
c) Auflösen von Aluminium im Unterschuß von Säure,
d) Auflösen von Aluminium in neutralen Al-Salzlösungen,
e) Anodische Auflösung von Aluminium in neutralen Al-Salzlösungen,
f) Auflösen von $Al(OH)_3$ im Unterschuß von Säure,
g) Auflösen von $Al(OH)_3$ in neutralen Aluminiumsalzlösungen,

ist aus den schon unter (I,b) dargelegten Gründen für die hier gestellte Aufgabe keine zweckmäßig. Um eine möglichst sukzessive Hydrolyse der Aluminiumnitrat-Lösungen zu gewährleisten, wurde der Versuch unternommen, die OH-Ionen den neutralen Lösungen mit Hilfe eines mit OH-Ionen beladenen Anionenaustauschers zuzuführen. Es wurde der handelsübliche Anionenaustauscher Permutit ES verwendet. Dieser wurde in einer zweckmäßig gestalteten Versuchsanordnung möglichst quantitativ mit OH-Ionen beladen.

Die Austauschersäule war zu diesem Zweck mit einer Schnekkenrührung mit kleiner Drehzahl versehen, wobei die Zuführung der zum Regenerieren (2n KOH) und zum Auswaschen verwendeten Lösungen von unten her erfolgte. Das Fortschreiten des Austauschvorganges der Cl-Ionen durch die OH-Ionen wurde von Zeit zu Zeit mit Silbernitratlösung überprüft; er ist solange vorzunehmen, bis sich keine Cl-Ionen mehr in der abfließenden KOH nachweisen lassen. Der Auswaschprozeß muß ebenfalls sehr sorgfältig bis zur vollständigen Entfernung der Kalilauge durchgeführt und auch überprüft werden. Die Präparation des Austauschers ist allerdings sehr langwierig. Für eine Menge

von drei Litern wird ungefähr eine Zeit von drei bis vier Wochen benötigt.

Zur Darstellung der basischen Aluminiumnitrat-Lösungen ist es erforderlich, die Kapazität des bereiteten Austauschers in Äquivalenten an OH-Ionen je Liter Austauscher zu ermitteln. Dies wurde in der gebräuchlichen Weise vorgenommen. Eine bestimmte Menge (10 ml) des Austauschers wurde aus der zur Aufbewahrung dienenden Vorratsflasche entnommen, in einem kleinen Meßzylinder abgemessen und danach in einer kleinen Säule mit einer bekannten Menge überschüssiger Salzsäure bekannter Konzentration behandelt, die anschließend mit eingestellter KOH zurücktitriert wurde. Die dabei erhaltenen Werte stimmen gut mit der für das Handelsprodukt angegebenen Kapazität überein.

Die Umsetzung des mit OH-Ionen beladenen Austauschers kann, wie ohne weiteres einzusehen ist, nicht auf einer Säule vorgenommen werden. Es hat sich bewährt, die Darstellung auf folgende Weise durchzuführen: die erforderlichen Mengen an reinem $Al(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ und Wasser oder Lösungen entsprechender Konzentration werden in einer Flasche geeigneter Größe mit den berechneten Mengen des Anionenaustauschers versetzt und zwei Stunden auf einer Schüttelmaschine behandelt. Die eingesetzten Mengen sind nach der Konzentration bzw. dem Volumen der darzustellenden Lösung zu bemessen, während sich ihr Mengenverhältnis nach dem gewünschten Basizitätsgrad richtet und jeweils errechnet werden muß. Die Schüttelzeit von zwei Stunden ist ein Erfahrungswert; in niedriger basischen Lösungen ist die Umsetzung nach dieser Zeit schon weitgehend erfolgt, und eine Verlängerung des Prozesses bringt keinen wesentlichen Gewinn mehr. Auf der anderen Seite nimmt in höher basischen Lösungen ($B > 2{,}0$) die hier zu beobachtende Trübung der Lösungen bei einer längeren Schüttelzeit zu und führt zu stärkerer Niederschlagsbildung. Die hier beschriebenen Verhältnisse sind noch von den Konzentrationen der zu bereitenden Lösungen abhängig. Nach Beendigung der Umsetzung werden die Lösungen zweimal durch feinporige Membranfilter gedrückt. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen sind klar und beständig und frei von jeder Art Fremdelektrolyt. Sie werden zur Ermittlung der Konzentration und des Basizitätsgrades auf ihren Gehalt an Aluminium nach der Oxinatmethode[7] und auf ihren Gehalt an

Nitrat nach der Nitronmethode[8] analysiert. Die Probenentnahme geschah durch Einwaage. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen ausgeführt. Aus den ermittelten Konzentrationen des Aluminiums und des Nitrats läßt sich der Basizitätsgrad der Lösungen nach (II,5) mit (II,4) errechnen. Die für den Ansatz vorgenommene Berechnung dient nur dazu, sogleich eine möglichst weitgehend den geforderten Konzentrations- und Basizitätsgradangaben angepaßte Lösung zu erhalten.

In Tabelle (1) sind die nach dem vorgegebenen Verhältnis von neutralem Aluminiumnitrat zum Ionenaustauscher bei quantitativem Umsatz zu erwartenden Basizitätsgrade den analytisch

Tabelle 1

Al/g Lsg. in mg	NO_3/g Lsg. in mg	y = 3 - B erhalten	B erhalten	B vorgegeben
33,9	218,9	$2,81_2$	$0,18_8$	0,20
32,4	196,6	$2,64_2$	$0,35_8$	0,40
22,0	121,6	$2,40_7$	$0,59_3$	0,60
$18,9_9$	96,6	$2,21_5$	$0,78_5$	0,80
21,5	102,2	2,07	0,93	1,00
22,3	97,3	1,90	1,10	1,20
15,7	57,9	$1,60_6$	$1,39_4$	1,40
19,5	63,6	1,42	1,58	1,60
20,4	58,1	1,24	1,76	1,80
18,8	45,7	$1,05_8$	$1,94_2$	2,00
18,4	34,2	$0,80_9$	$2,19_1$	2,20
17,8	24,4	$0,59_7$	$2,40_3$	2,40
18,2	21,5	$0,51_4$	$2,48_6$	2,50

ermittelten Werten gegenübergestellt. Zur besseren Übersicht ist dieser Befund in Abb. (1) in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich, daß der

Umsatz nahezu quantitativ erfolgt und nicht vom Basizitätsgrad der darzustellenden Lösung abhängt.

Die Unterschiede zwischen den vorgegebenen und erhaltenen Werten sind von der gleichen Größenordnung wie die Fehler, die bei der Abmessung des Austauschers anzusetzen sind.

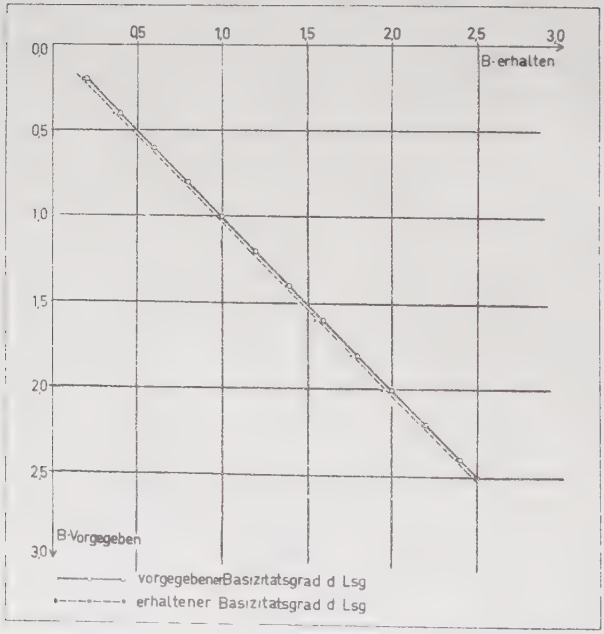


Abb. 1

Nach der hier beschriebenen Methode wurden alle für die vorliegende Untersuchung benötigten basischen Aluminiumnitrat-Lösungen dargestellt. Es wurden jeweils 150 ml Stammlösung bereitet, deren Konzentration ungefähr 0,7 $\left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\ \text{g } H_2O}\right]$ betrug. Das Saure-Base-Verhältnis der Lösungen wurde, durch den Basizitätsgrad ausgedrückt, in der Regel in Stufen von 0,2 - Einheiten verändert. So wurden bis zum Wert B $\approx$ 2,5 klare Lösungen

erhalten, aus denen die Meßlösungen verschiedener Konzentration durch Einwaage bereitet wurden. Es gelingt auch auf die hier angegebene Weise nicht, Lösungen mit einem höheren Basizitätsgrad als B = 2,5 darzustellen; versucht man es dennoch, so beobachtet man, daß der größte Teil des Aluminiums als Aluminiumhydroxyd ausfällt. Im Filtrat lassen sich nur noch Spuren von Aluminium nachweisen.

Wie aus der Beschreibung der Darstellungsmethode hervorgeht (vergl. auch Abb. 1), läßt sich ein definiertes, vorgegebenes Säure-Base-Verhältnis nur angenähert erhalten. In der Regel werden Lösungen mit ganz bestimmten Basizitätsgraden auch nicht für Untersuchungen der Hydrolysevorgänge erforderlich sein. Ist dies doch erwünscht, so läßt sich durch Zuwaage von Salpetersäure oder einer höher basischen Lösung ein bestimmter Basizitätsgrad genau einstellen. Ein Teil der kryoskopisch vermessenen Lösungen wurde auf diese Weise auf bestimmte Basizitätsgrade gebracht.

Alle dargestellten Lösungen wurden zur Einstellung der Gleichgewichte längere Zeit aufbewahrt. Die kryoskopischen Messungen wurden an Lösungen vorgenommen, die mindestens drei bis vier Monate früher bereitet waren; die Diffusionsmessungen wurden an Lösungen ausgeführt, die zum Teil über ein Jahr alt waren.

III. Teilchenzahlmessungen

a) Grundlagen und Vorteile der salzkryoskopischen Methode

Für die Untersuchung der im Verlauf der Hydrolyse der Aluminiumsalze stattfindenden Teilchenzahlveränderungen werden zweckmäßig salzkryoskopische Messungen an den Lösungen vorgenommen. Die Kryoskopie in wässrigen Lösungen ist hier wenig vorteilhaft. Einmal wird die Genauigkeit, mit der die Aggregation der Al-Kationen erfaßt werden könnte, allein dadurch vermindert, daß die begleitenden Anionen (hier NO_3') in wässriger Lösung ebenfalls zur Depression beitragen. Andererseits wird die Auswertung dieser Messungen dadurch erschwert, daß bei schwachen Elektrolyten der Dissoziationsgrad und dessen Konzentrationsabhängigkeit bekannt sein müssen, während es bei starken Elektrolyten infolge der großen Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen praktisch unmöglich wird, eine sichere Extrapolation der aus den Depressionen bei endlichen Konzentrationen ermittelten molaren Gefrierpunktserniedrigungen auf die Konzentration c = 0 vorzunehmen. Diese Nachteile werden bei der Salzkryoskopie weitgehend vermieden.

Die Methode geht auf eine Beobachtung von R. Löwenherz[9] zurück, der 1895 feststellte, daß der Umwandlungspunkt des Glaubersalzes durch Fremdstoffe erniedrigt wird, und daß die Ergebnisse dem Raoult - Van't Hoff'schen Gesetz gehorchen. Dies wurde auch für andere Salzhydrate[10)11)] nachgewiesen. Der Anwendungsbereich der Methode wurde besonders von E. Cornec und H. Muller[12)] durch die Feststellung erweitert, daß auch Eutektika als kryoskopische Lösungsmittel verwendet werden können. Seither hat sich die Kryoskopie in gesättigten Salzlösungen gut bewährt und ist von französischen Autoren und in den letzten Jahren auch in Deutschland, besonders von K.F. Jahr und seiner Schule[13)1)2)3)4)], zur Teilchenzahlbestimmung in Elektrolytlösungen mit Vorteil eingesetzt worden.

Eine thermodynamische Begründung für das Verhalten der Elektrolyte in Salzhydraten und Kryohydraten ist von G.N. Lewis[14] und von R. Haase[15] gegeben worden. Der Schmelzpunkt eines dissoziierenden Stoffes wird durch den Zusatz einer Komponente desselben nicht beeinflußt. Eine Depression wird nur von dem die Komponente begleitenden Gegenion bewirkt, das zwangsweise dem System mit zugeführt wird, so daß binäre Elektrolyte mit einem Fremdion in diesen Systemen kryoskopisch wie Nichtelektrolyte wirken. Daraus ergibt sich nun die Möglichkeit, direkt die durch chemische Reaktionen bedingten Teilchenzahlveränderungen einer Ionenart mit Hilfe der salzkryoskopischen Methode zu verfolgen, wenn als Lösungsmittelsalz ein Elektrolyt Verwendung findet, der das begleitende Gegenion bereits enthält. Der Dissoziationsgrad hat auf diese Ionengewichtsbestimmung keinen Einfluß mehr, so daß bei dieser Methode alle jene Schwierigkeiten fortfallen, die kryoskopische Untersuchungen komplizierterer Systeme in rein wässriger Lösung begleiten.

Die Meßergebnisse werden nach dem Raoult'schen Gesetz

(III,1) $$\Delta T = K \cdot c$$

ausgewertet. Es verknüpft die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung ΔT mit der Konzentration c des aufgelösten Fremdstoffes, die in $\left\{\frac{\text{Mol}}{\text{1000g-Lösungsmittel}}\right\}$ angegeben wird; der Proportionalitätsfaktor K ist die molare Gefrierpunktserniedrigung (G.P.E.). Diese Größe hat für jedes Lösungsmittel einen charakteristischen, konstanten Zahlenwert, der experimentell bestimmt wird und unabhängig von der Art der aufgelösten Fremdsubstanz ist.

Für die hier vorliegende Aufgabe der Untersuchung basischer Aluminiumnitratlösungen ist das Eutektikum Eis - KNO_3 geeignet. Es wurde bereits von K.F. Jahr und A. Brechlin[1] für diese Untersuchungen verwendet. Die spezifische Schmelzwärme beträgt für dieses Eutektikum nach H. Gröber[16] 78,8 cal/g. Für die Schmelztemperatur wurde von H. Gröber[16]

- 2,90° C, von Hering[17] - 2,84° C und von H.J. Muller[18] der Wert - 2,90° C angegeben. K.F. Jahr und A. Brechlin[1] haben zur theoretischen Berechnung der molaren G.P.E. aus den angegebenen Daten nach

(III,2) $$K = \frac{R \cdot T^2}{1000 \cdot \lambda}$$

λ = spezifische Schmelzwärme in $\left[\text{cal} \cdot g^{-1}\right]$,
T = Schmelztemperatur des reinen Lösungsmittels,
R = 1,986 $\left[\text{cal} \cdot \text{Grad}^{-1}\right]$,

den Mittelwert - 2,88° C verwendet, womit sich für K der Zahlenwert 1,84 ergibt. Dies gilt für den Fall, daß die Konzentrationen der Fremdsubstanzen auf 1 000 g Eutektikum bezogen werden. Nach H. Gröber[16] setzt sich das Eutektikum aus 10,8 Teilen KNO_3 und 89,2 H_2O zusammen. Wird die Konzentration, wie in der vorliegenden Arbeit, auf das als Lösungsmittel wirksame Wasser bezogen, so ist für die molare G.P.E. nach $K = 1{,}84 \cdot \frac{89{,}2}{100}$ der Wert 1,64 zu erwarten.

Das Raoult'sche Gesetz gilt nur für ideale, verdünnte Lösungen; daher kann der charakteristische K-Wert nur durch Extrapolation auf die Konzentration c = 0 ermittelt werden. Das wird in der Weise vorgenommen, daß die bei verschiedenen endlichen Konzentrationen ermittelten K-Werte in Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt werden. Die so erhaltenen K = f(c) - Kurven zeigen bei salzkryoskopischen Messungen in der Regel eine lineare Abhängigkeit (vergl. Abb.2), so daß die Extrapolation auf c = 0 mit ausreichender Sicherheit vorgenommen werden kann. Die so gewonnenen Werte werden im folgenden mit K_o bezeichnet.

b) Beschreibung der benutzten Apparatur

Die für die kryoskopischen Messungen benutzte Versuchsanordnung entspricht im wesentlichen der von K.F. Jahr und A. Brechlin[1] verwendeten Apparatur, die bereits mehrmals ausführlich beschrieben wurde. Dies gilt auch für die experi-

mentelle Durchführung der einzelnen Messungen. Es werden daher im folgenden nur die wichtigsten Angaben über die Ausführung der Messungen gemacht und nur die Veränderungen in der Anordnung beschrieben, die sich bei der weiteren Entwicklung der Methode als zweckmäßig erwiesen haben. Der bislang verwendete, mechanische Hubrührer wurde durch eine von H. Ressel im Laboratorium von K.F. Jahr entwickelte elektromagnetische Rührvorrichtung ersetzt, deren Hubgeschwindigkeit sich mit einem Kippgenerator stufenlos von 50 bis 250 Hüben pro Minute regeln läßt. Hierbei bilden Magnetspule, Führung des Rührers, Beckmannthermometer und der aus Plexiglas gefertigte Ringrührer eine Einheit, die auf einem großen Kunststoffstopfen befestigt ist. Die Meßgläser können mit Hilfe dieser Einrichtung gut zentriert mit Rührvorrichtung und Thermometer verbunden werden. Auf diese Weise werden einige Nachteile der alten Vorrichtung, wie z.B. die nicht immer vollständig zu vermeidende Reibung des Rührers am Beckmannthermometer oder den Gefäßwandungen, vermieden. Auch wird die experimentelle Handhabung erleichtert. Die kryoskopischen Reagenzgläser haben zur besseren Anpassung an die Rührvorrichtung eine asymmetrische Form. Der Raum, der zur Aufnahme der Lösung dient, ist jedoch auch zylindrisch und entspricht in seinen Abmessungen den bisher benutzten kryoskopischen Reagenzgläsern. Es ist für eine Lösungsmittelmenge von 25 ml vorgesehen. Das Reagenzglas befindet sich in einem größeren Mantelgefäß von der gleichen Form. Letzteres ist so bemessen, daß sich zwischen beiden Gläsern eine Luftschicht von $\frac{1}{2}$ cm Dicke befindet.

In Abwandlung der bisher geübten Arbeitstechnik zur Aufnahme von Auftaukurven, wird das Mantelgefäß hier nicht gewechselt. Es bleibt mit der Rührvorrichtung verbunden und wird sowohl für den Abkühlungsvorgang als auch im Auftaubad verwendet. Der Abkühlungsvorgang wird in einem Dewargefäß vorgenommen, das mit der Kühlsole einer Kältemaschine gespeist wird. Um für den Auftauvorgang ein Bad mit möglichst hoher Temperaturkonstanz zu erhalten, wurde im Thermostaten ein kleinerer mit einer Rührvorrichtung versehener Kupfer-

behälter angebracht. Dadurch werden die Temperaturschwankungen in dem mit einer Kältemaschine verbundenen Thermostaten gedämpft. Die Temperaturkonstanz war hier besser als ± 0,05° C. Die Badtemperatur wurde so geregelt, daß sie um 0,5° C höher war als die Schmelztemperatur des Eutektikums. Um die Schwankungen der Raumtemperatur weitgehend auszuschalten, war das Beckmannthermometer mit einem als Durchströmgefäß ausgebildeten Mantel versehen, durch den mit einem Thermostaten Wasser von 20° C gepumpt wurde. Die hier beschriebene Versuchsanordnung verringert die experimentellen Schwierigkeiten und erhöht die Sicherheit, mit der salzkryoskopische Messungen ausgeführt werden können.

c) Konzentrationsberechnung für die kryoskopisch vermessenen Lösungen

Die Bereitung der Lösungen zu den einzelnen Messungen erfolgte durch Einwaage der dargestellten Stammlösungen. Die Konzentrationsberechnung wurde nach

(III,3) $$c = \frac{x}{[1 - (a+b+d)] \cdot x + A} \cdot \frac{1000 \cdot a}{M_{Al}}$$

vorgenommen, wobei die Konzentrationsangabe auf die wasserfreie Substanz der basischen Salze bezogen und durch $c = \frac{g - \text{Atome Al}}{1000\ g\ H_2O}$ ausgedrückt wird, und wobei

a = g - Menge Al^{3+} in 1 g Stammlösung,
b = g - Menge NO_3^- in 1 g Stammlösung,
d = g - Menge OH^- in 1 g Stammlösung,
$d = 3 \cdot a \cdot \frac{M_{OH}}{M_{Al}}$,
A = g - Einwaage des Wassers,
x = g - Einwaage der Stammlösung,
M_{Al} = Atomgewicht des Aluminiums,
M_{OH} = Ionengewicht der OH-Ionen

sind.

d) Im System Eis - KNO_3 vermessene Testsubstanzen

Die Ergebnisse der im System Eis - KNO_3 gemessenen Testsubstanzen sind in Tabelle (2) angegeben und in Abbildung (2) graphisch dargestellt. Die K_o- Werte (Mittelwert: $K_o = 1{,}67_5$) wurden durch Ausgleichrechnung ermittelt.

Tabelle 2

Substanz	Konzentration in g·mol pro 1000 g H_2O	Depression ΔT	K	K_o
$CO(NH_2)_2$	0,560	0,823	1,47	
	0,490	0,730	1,49	
	0,400	0,608	1,52	$1{,}64_5$
	0,300	0,471	1,57	
	0,200	0,314	1,57	
	$K = 1{,}64_5 - 0{,}31 \cdot c$			
KCl	0,700	1,421	2,03	
	0,600	1,200	2,00	
	0,500	0,955	1,91	1,68
	0,400	0,756	1,89	
	0,200	0,358	1,79	
	$K = 1{,}68 + 0{,}48_9 \cdot c$			
K_2SO_4	0,400	0,748	1,87	
	0,300	0,558	1,86	
	0,229	0,416	1,82	1,69
	0,200	0,356	1,78	
	0,159	0,280	1,76	
	$K = 1{,}69 + 0{,}46_5 \cdot c$			

Sie stimmen gut mit den durch graphische Extrapolation erhaltenen Werten überein. Die K_o-Werte sind im Mittel um etwa 2 % höher als der theoretisch berechnete Wert. Diese Abweichung ist von gleicher Größenordnung wie der für die kryoskopischen Messungen anzusetzende Fehler, so daß ihr

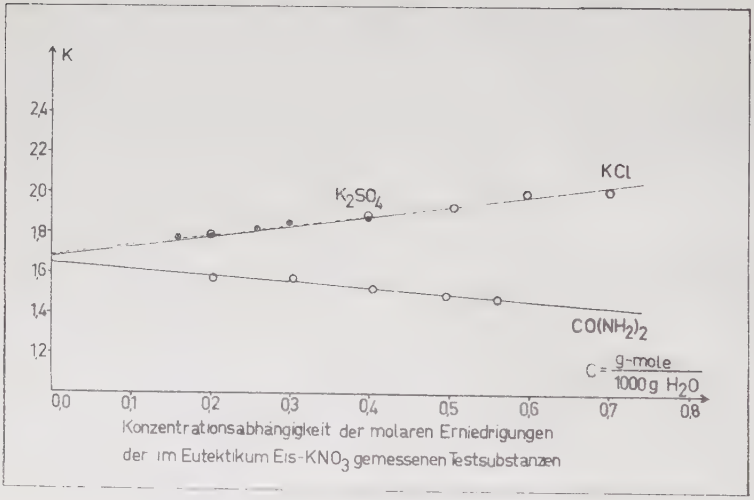


Abb. 2

keine reale physikalische Bedeutung zuerkannt werden darf. Insbesondere dürfen daraus auch keinerlei Schlüsse auf eventuelle Abweichungen von den zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten gezogen werden.

e) Die Messwerte der basischen Al-Nitratlösungen

Die Ergebnisse der an den basischen Al-Nitratlösungen ausgeführten Messungen sind in der Tabelle (3) mitgeteilt. Die

K_o-Werte für die einzelnen Basizitätsgrade wurden durch graphische Extrapolation aus den K = f(c) - Darstellungen der Abb. (3) ermittelt. Wie daraus hervorgeht, sind die Kurven nicht mehr geradlinig, sondern zeigen eine leichte Krümmung, die mit steigendem Basizitätsgrad abnimmt und für $B > 1$ verschwindet. Die Extrapolation auf K_o ist hier zwar erschwert, kann aber noch mit genügender Genauigkeit vorgenommen werden.

Tabelle 3

$B = \frac{OH}{Al}$	Konzentration in $\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\ \text{g}\ H_2O}$	Depression ΔT	K	K_o
0,00	$0,556_4$	2,531	4,548	
	$0,425_7$	1,622	3,810	
	$0,298_8$	0,923	3,089	1,64
	0,145	0,323	2,227	
	$0,103_3$	0,205	1,984	
	0,047	0,084	1,787	
0,20	$0,631_8$	2,726	4,315	
	$0,452_7$	1,549	3,422	
	$0,348_2$	1,032	2,963	
	$0,275_6$	0,720	2,612	1,54
	$0,205_8$	0,477	2,317	
	$0,137_1$	0,271	1,976	
	$0,084_9$	0,152	1,789	
0,40	$0,556_9$	1,874	3,365	
	$0,429_1$	1,222	2,847	
	$0,305_7$	0,716	2,342	1,44
	$0,182_8$	0, 354	1,936	
	0,120	0,207	1,725	
	$0,036_4$	0,054	1,483	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$B = \frac{OH}{Al}$	Konzentration in $\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\ \text{g}\ H_2O}$	Depression ΔT	K	K_o
0,60	$0,576_8$	1,746	3,028	
	$0,480_8$	1,292	2,687	
	$0,332_8$	0,716	2,151	1,27
	$0,237_8$	0,440	1,850	
	$0,094_5$	0,135	1,427	
	0,031	0,400	1,290	
0,80	$0,441_7$	0,941	2,130	
	0,368	0,708	1,923	
	0,293	0,519	1,771	1,14
	$0,182_7$	0,280	1,532	
	$0,127_5$	0,167	1,309	
	$0,054_1$	0,068	1,256	
$1,07_8$	$0,651_3$	1,341	2,059	
	0,515	0,906	1,760	
	$0,338_8$	0,504	1,487	0,98
	$0,158_4$	0,188	1,187	
	$0,064_4$	0,067	1,047	
	$0,029_6$	0,031	1,033	
1,20	0,460	0,708	1,540	
	$0,313_1$	0,419	1,338	
	$0,213_6$	0,261	1,223	0,88
	$0,129_9$	0,134	1,031	
	$0,090_7$	0,092	1,014	
	$0,038_2$	0,036	0,950	
1,40	$0,629_1$	0,926	1,473	
	0,560	0,750	1,340	
	0,444	0,549	1,238	0,74

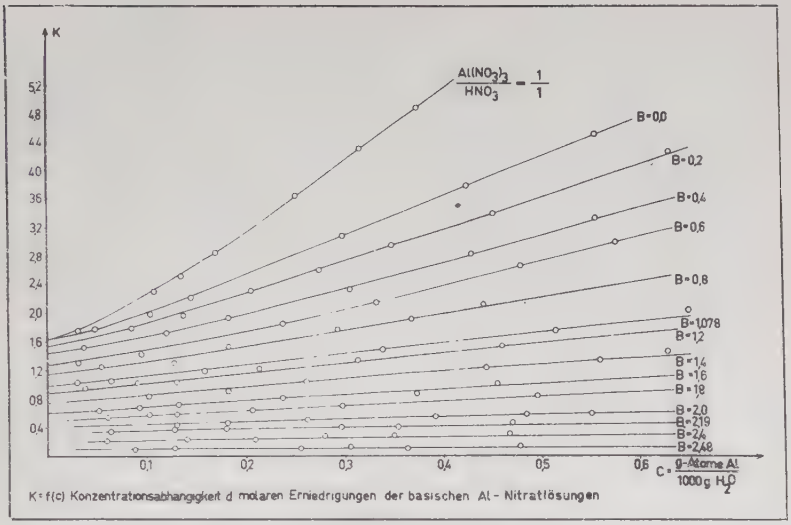
Tabelle 3 (Fortsetzung)

$B = \frac{OH}{Al}$	Konzentration in $\frac{g\text{-Atome Al}}{1000\ g\ H_2O}$	Depression ΔT	K	K_o
1,40	$0,261_4$	0,271	1,038	0,74
	$0,182_1$	0,165	0,906	
	0,102	0,085	0,833	
1,60	0,455	0,459	1,010	
	$0,307_3$	0,267	0,870	
	$0,237_4$	0,192	0,810	0,60
	$0,131_8$	0,094	0,713	
	0,093	0,063	0,677	
	$0,051_9$	0,033	0,634	
1,80	$0,495_7$	0,416	0,839	
	0,297	0,209	0,706	
	$0,206_6$	0,133	0,643	0,49
	0,130	0,075	0,580	
	0,103	0,060	0,580	
	0,061	0,033	0,540	
2,00	0,551	0,324	0,589	
	0,485	0,281	0,580	
	$0,391_8$	0,215	0,550	0,40
	$0,261_9$	0,132	0,504	
	$0,181_8$	0,083	0,456	
	$0,130_3$	0,056	0,430	
2,19	0,470	0,216	0,461	
	$0,296_6$	0,120	0,405	
	$0,353_8$	0,142	0,401	0,31
	$0,180_6$	0,070	0,387	
	$0,127_6$	0,047	0,368	
	$0,064_3$	0,022	0,340	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

B = $\frac{OH}{Al}$	Konzentration in $\frac{g\text{-Atome Al}}{1000\ g\ H_2O}$	Depression ΔT	K	K_o
2,40	0,467	0,145	0,310	
	$0,371_5$	0,106	0,285	
	$0,279_6$	0,078	0,278	0,21
	$0,208_9$	0,048	0,230	
	$0,140_5$	0,033	0,235	
	$0,060_3$	0,013	0,215	
2,48	0,478	0,062	0,131	
	$0,363_1$	0,037	0,102	
	$0,304_3$	0,037	0,124	$0,10_5$
	$0,255_1$	0,027	0,106	
	$0,127_8$	0,014	0,109	
	$0,087_7$	0,008	0,091	

Die einfachste Erklärung für dieses von der Regel abweichende Verhalten ist wohl darin zu sehen, daß sich hier infolge der höheren Ladung der Al-Ionen die Gesamtionenstärke der Lösung doch stärker mit der Konzentration der zugegebenen Fremdionen verändert, als dies bei den meisten Testsubstanzen der Fall ist, die salzkryoskopisch vermessen wurden. Die Vermutung, daß eine Acidokomplexbildung mit einer von der Konzentration abhängigen Lage des Gleichgewichts die Ursache für die gekrümmten Kurven ist, wie es z.B. ursprünglich für die im Eutektikum Eis - $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ gemessenen Aluminiumsulfatlösungen angenommen wurde[3], kann offenbar hier bei den weniger zur Komplexbildung neigenden NO_3-Ionen zur Erklärung nicht herangezogen werden und ist auch auf Grund der Untersuchung der Aluminiumchloride im Eutektikum Eis - KCl[4] zur Deutung nicht geeignet.



K = f(c) Konzentrationsabhängigkeit d molaren Erniedrigungen der basischen Al - Nitratlösungen

Abb. 3

Tabelle 3a

$\frac{Al(NO_3)_3}{HNO_3} = \frac{1}{1}$					
$c = \frac{g\text{-Atome Al}}{1000\ g\ H_2O}$	ΔT gesamt	ΔT HNO_3	ΔT Al	K Al	K_o
0,375	2,625	0,784	1,841	4,911	
0,316	2,017	0,650	1,367	4,325	
0,251	1,430	0,512	0,918	3,657	
$0,169_6$	0,819	0,335	0,484	2,853	1,64
$0,134_8$	0,588	0,274	0,341	2,530	
$0,107_4$	0,450	0,202	0,248	2,310	
0,029	0,104	0,053	0,051	1,750	

Der für die Lösungen B = 0 erhaltene $K_{o(o)}$- Wert stimmt gut mit dem für die Testsubstanzen ermittelten und dem theoretisch berechneten K_o- Wert überein und kann den monomeren Al-Teilchen zugeordnet werden. Es treten hier noch keine auf Hydrolysevorgänge zurückzuführende Teilchenzahlveränderungen auf. Dies ergibt sich auch aus den Bestimmungen an Lösungen, die $Al(NO_3)_3$ und HNO_3 im Verhältnis 1 : 1 enthielten und die zur Kontrolle ausgeführt wurden (Tab. 3a). Zur Auswertung dieser Messungen wurden die Depressionen verschieden konzentrierter HNO_3-Lösungen ermittelt, aus der graphischen Darstellung von $\Delta T = f(c)$ die dem HNO_3-Gehalt der salpetersauren Al-Salzlösungen entsprechenden Werte interpoliert und von den Gesamtdepressionen der sauren Messlösungen abgezogen. Die Restdepression kommt den Al-Ionen bei zurückgedrängter Hydrolyse zu. Der daraus auf unendliche Verdünnung extrapolierte K_o- Wert stimmt mit dem für B = 0 erhaltenen Wert überein.

f) Auswertung der kryoskopischen Messungen

Die für die einzelnen Basizitätsgrade extrapolierten K_o-Werte sind in Tabelle (4) mitgeteilt und in Abbildung (4) in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind in Tabelle (5) die von K.F. Jahr und A. Brechlin[1] am System Al^{3+}-OH^--NO_3^--H_2O ermittelten Werte mit aufgeführt und in das Diagramm (Abb. 4) eingezeichnet. Tabelle (4) lässt ein lineares und gleichmäßiges Abfallen der K_o- Werte mit steigendem Basizitätsgrad erkennen. Daraus ergibt sich, daß mit fortschreitender Hydrolyse in den Lösungen eine stetige Abnahme der Teilchenzahl erfolgt, die nur durch eine Aggregation zu Polykationen gedeutet werden kann. Direkt läßt sich aus den kryoskopischen Messungen nur der Faktor für die mittlere Teilchenzahlabnahme in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad gewinnen, der durch den Quotienten

(III,4) $$\frac{K_{o(i)}}{K_{o(o)}} = f_i$$

Tabelle 4

$B=\frac{OH}{Al}$	K_o	n_i	f_i
0,00	1,64	1,00	1,00
0,20	1,54	$1,06_5$	$0,93_8$
0,40	1,44	$1,13_8$	0,88
0,60	1,27	1,29	0,77
0,80	1,14	1,44	0,69
$1,07_8$	0,98	1,67	0,59
1,20	0,88	1,86	0,53
1,40	0,74	2,22	0,45
1,60	0,60	2,73	0,36
1,80	0,49	3,35	0,29
2,00	0,40	4,10	0,24
2,19	0,31	5,29	0,18
2,40	0,21	7,80	0,12
2,48	$0,10_5$	15,61	$0,06_4$

Tabelle 5

$B=\frac{OH}{Al}$	K_o	n_i	f_i
0,00	1,64	1,00	1,00
0,50	1,19	1,40	$0,71_4$
1,00	1,09	1,52	0,66
1,50	$0,75_4$	2,20	0,45
2,00	$0,54_3$	3,06	0,33
2,50	$0,17_9$	9,27	0,11

gegeben ist. Hierbei dient die als Index gewählte Größe (i) als Laufzahl für den Basizitätsgrad. Der Kehrwert

(III,5) $$\frac{1}{f_i} = n_i$$

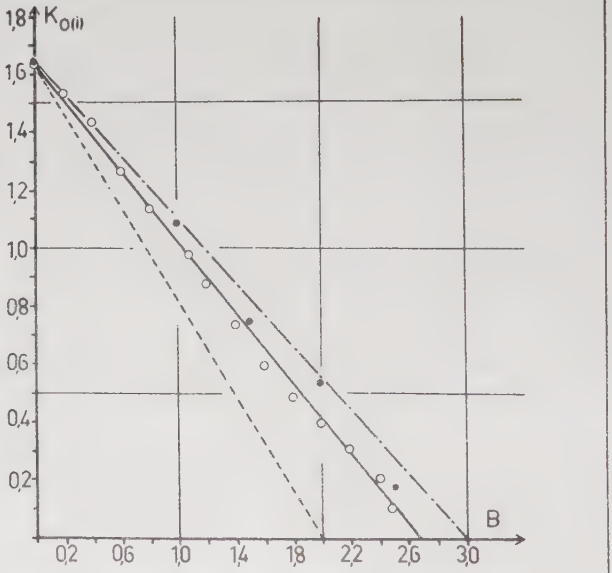
gibt die Anzahl der bei B = i im Mittel zu einem Polyion aggregierten monomeren Al-Teilchen an und wird als mittlerer Aggregationsgrad bezeichnet (Tab. 4). Diese Werte sind in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad in Abb. (5) graphisch dargestellt. Man erkennt, daß der mittlere Aggregationsgrad in den Lösungen mit steigendem Basizitätsgrad bzw. mit der Menge der zugefügten OH-Ionen nach einer hyperbolischen Funktion ansteigt.

Die Ergebnisse der kryoskopischen Messungen lassen sich der Abbildung (4) entsprechend durch den linearen Zusammenhang

(III,6) $$K_{o(i)} = - 0,611\ B_i + K_{o(o)}$$

wiedergegeben, aus dem mit $K_{o(o)} = 1,64$ unter Berücksichtigung von (III,4) und (III,5) die Beziehungen

(III,7) $$B_i = 2,68\ (1-f_i)$$ bzw.



Darstellung der auf die Konzentration c=o extrapolierten molaren Gefrierpunktserniedrigungen $K_{O(i)}$ in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad $B_{(i)}$

• • • Meßwerte der basischen Al-Nitrate nach Jahr und Brechlin

---- theoretischer Verlauf für eine μ-diol-Verknüpfung

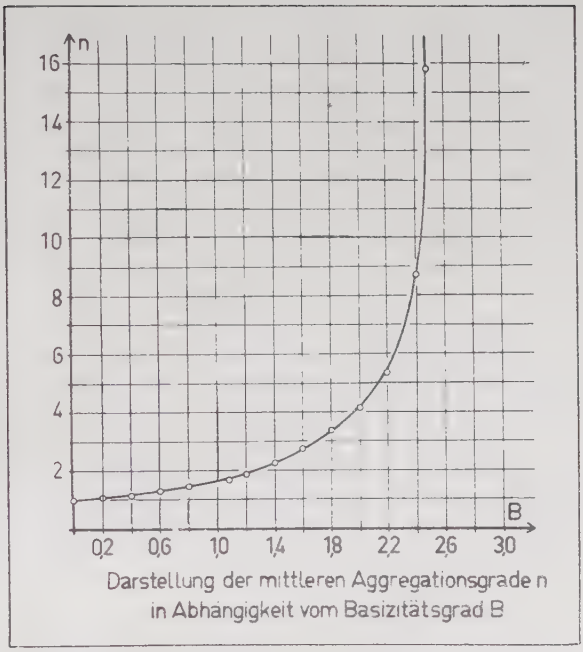
—·— theoretischer Verlauf für eine μ-triol-Verknüpfung

Abb. 4

(III,7a) $$B_i = 2{,}68 \cdot \frac{n_i - 1}{n_i}$$ und

(III,8) $$n_i = \frac{2{,}68}{2{,}68 - B_i}$$ hervorgehen.

Es führen nun aber die Ergebnisse der kryoskopischen Messungen zu keiner eindeutigen Aussage über den Aggregationsvorgang in den basischen Aluminiumnitratlösungen. Es sind zwei grundsätzlich von einander verschiedene Möglichkeiten der Deutung in Betracht zu ziehen. Wird die bereits in der



Darstellung der mittleren Aggregationsgrade n in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad B

Abb. 5

Einleitung besprochene Vorstellung einer mit dem Basizitätsgrad kontinuierlich fortschreitenden Aggregation der einzelnen Teilchen zugrunde gelegt, dann kann die Zusammensetzung der Polykationen durch die allgemeine Formulierung

(III,9) $$\left[Al_n(OH)_m\right]^{(3n-m)+}$$

angegeben werden, wenn das Koordinationswasser nicht mit berücksichtigt wird. Die in den Lösungen eines bestimmten Basizitätsgrades vorliegenden Polyionen enthalten im Mittel eine durch (III,8) angegebene Zahl monomerer Al-Teilchen, wobei die durchschnittliche Anzahl der in den Polykationen vorhandenen OH-Ionen nach

(III,10) $$m = \frac{2{,}68 \cdot B_i}{2{,}68 - B_i}$$

errechnet werden kann. Der Ausdruck (III,9) wird zweckmäßig nach einer von L.G. Sillen[19)20)] verwendeten Formulierung in

(III,11) $$\left[Al\left[Al(OH)_t\right]_{n-1}\right]^{(3n-m)+}$$

umgeschrieben, wonach die Bildung höher aggregierter Teilchen gemäß

(III,12)

a) $$Al^{3+} + (n-2)\left[Al(OH)_t\right]^{(3-t)+} \rightleftharpoons \left[Al\left[Al(OH)_t\right]_{n-2}\right]^{[3(n-1)-t(n-2)]+}$$

bzw.

b) $$\left[Al\left[Al(OH)_t\right]_{n-2}\right]^{[3(n-1)-t(n-2)]+} + \left[Al(OH)_t\right]^{(3-t)+} \rightleftharpoons \left[Al\left[Al(OH)_t\right]_{n-1}\right]^{[n(3-t)+t]+}$$

formal durch die Anlagerung eines Liganden $\left[Al(OH)_t\right]^{(3-t)+}$ an den Kern Al^{3+} beschrieben werden kann. Wie aus dem Vergleich von (III,9) mit (III,11) folgt, muß die Beziehung

(III,13) $$m = (n - 1)\, t$$

erfüllt sein, woraus sich für die Anzahl der auf jeden Liganden $Al(OH)_t$ entfallenden OH-Gruppen (t) mit (II,3) und (III,7a)

(III,14) $$t = 2{,}68$$ ergibt.

Diese Auswertung der kryoskopischen Messungen führt also zu dem Ergebnis, daß den einzelnen Al-Koordinationsoktaedern in den Polykationen im Mittel 2,68 OH-Ionen zur Verfügung stehen. Eine Verknüpfung der Oktaeder durch triol-Brücken, also über die Oktaederflächen, ist somit auszuschließen. Es ist nur eine μ-diol- oder eine Oxo-Verknüpfung möglich und es muß angenommen werden, daß die über 2 hinausgehenden 0,68 OH-Ionen einen Teil des Koordinationswassers ersetzen.

Die theoretisch zu erwartenden Kurven $K_{o(i)} = f(B_i)$ für die μ-triol- und μ-diol-Bindung sind in Abbildung (4) mit eingezeichnet. Die hier vorgenommene einfache Ermittlung von t ist deshalb möglich, weil, wie sich aus den pH-Werten[+)]

[+)] Der mitgeteilte pH-Bereich gilt für die kryoskopisch vermessenen Lösungskonzentrationen.

der basischen Al-Salzlösungen (3,0 - 5,0) ergibt, alle durch den Basizitätsgrad angegebenen OH-Ionen an Al^{3+} gebunden sind.

Die Deutung der Teilchenzahlmessungen durch eine fortlaufende Aggregation ist nun keineswegs die einzig mögliche Erklärung. Die durch (III,6) zum Ausdruck kommende Teilchenzahlabnahme kann auch durch eine mit steigendem Basizitätsgrad fortschreitende Verschiebung eines e i n z i g e n Gleichgewichts

$$(III,15)\quad n\,Al^{3+} + t(n-1)H_2O \rightleftharpoons \left[Al\left[Al(OH)_t\right]_{n-1}\right]^{\left[3n-t(n-1)\right]+} + (n-1)\,t\,H^+$$

wiedergegeben werden. Eine Unterscheidung zwischen den beiden hier angeführten Extremfällen ist auf Grund kryoskopischer Messungen allein nicht möglich. Die weitere Diskussion und der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren erfolgt zweckmäßig im Zusammenhang im Abschnitt (V).

IV. Diffusionsmessungen nach einer Kurzwegmethode

a) Grundlage der Diffusion

Die Diffusion ist ein irreversibler Prozeß, in dem ein Konzentrationsunterschied durch eine freiwillige Bewegung der Teilchen ausgeglichen wird. In einer Lösung bewegt sich der gelöste Stoff von der Stelle höherer Konzentration zu der niedrigerer Konzentration; das Lösungsmittel bewegt sich in umgekehrter Richtung. Die Anzahl Mole des Stoffes, die die Einheitsfläche einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene in der Einheitszeit durchlaufen, wird durch den Diffusionsstrom J gekennzeichnet. Dieser ist dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ proportional, der das Konzentrationsgefälle in der Bewegungsrichtung charakterisiert. Der Diffusionskoeffizient D ist dann durch das 1. Fick'sche Gesetz

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{(IV,1)}$$

definiert. Das Minuszeichen wird hier in die Gleichung eingeführt, um D zu einer positiven Größe zu machen, da $\frac{\partial c}{\partial x}$ negativ ist, wenn das Vorzeichen für den Diffusionsweg x positiv gewählt wird, und da die Konzentration in dieser Richtung abnimmt. Der Diffusionskoeffizient hat die Dimension $L^2 \cdot T^{-1}$ und ist unabhängig von der für die Konzentrationsangabe gewählten Einheit. Wenn der Diffusionsstrom eine Funktion der Zeit ist, gilt für diesen Fall der nicht mehr stationären Diffusion das 2. Fick'sche Gesetz, das c, x und t in der Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \qquad \text{(IV,2)}$$

miteinander verbindet. Für die in der Regel gewählten experimentellen Anordnungen gelten die Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} c &= c_0 \text{ für alle neg. } x \\ c &= 0 \text{ für alle pos. } x \end{aligned}\right\} \text{ bei } t = 0.$$

Eine Lösung[21] der Gleichung (IV,2) ist dann gegeben durch

(IV,3) $$c_{(x,t)} = \frac{c_0}{2}\left[1 - \varphi(\xi)\right] \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{x}{2\cdot\sqrt{D\cdot t}}$$

wobei $$\varphi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\xi} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha$$

die Fehlerintegralfunktion[22] ist.

b) Die Ermittlung spezieller Diffusionskoeffizienten nach einem Kurzwegdiffusionsverfahren

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines einfachen ungeladenen Stoffes kann nach einer der bekannten Methoden durchgeführt werden. Wesentlich schwieriger ist es, die Diffusionsvorgänge in Elektrolytlösungen zu untersuchen, da hier zwei Teilchenarten vorliegen, die Ladungen mit entgegengesetzten Vorzeichen tragen. Wenn Kationen und Anionen eine unterschiedliche Beweglichkeit besitzen, so verhindert das sich ausbildende elektrische Feld, daß jede Komponente mit der ihr eigentümlichen Geschwindigkeit wandert. Die Teilchen mit der größeren Beweglichkeit diffundieren langsamer, die mit der kleineren Beweglichkeit schneller, so daß nur ein mittlerer D-Wert erhalten wird.

Zur Untersuchung der Aggregationsprozesse in hydrolysierenden Systemen ist aber gerade die Bestimmung der für die einzelnen Ionen charakteristischen, speziellen Diffusionskoeffizienten von Interesse. Diese können nach einer von R. Abegg und E. Bose[23] gegebenen Begründung dann ermittelt werden, wenn der Diffusionsprozeß des Elektrolyten (AB) in Gegenwart eines großen Überschusses eines zweiten Elektrolyten (CB) stattfindet, der mit dem zu untersuchenden Ion (A) ein gemeinsames Gegenion (B) enthält. Sieht man hierbei von der sekundären Beeinflussung durch die übrigen Ionen ab, so diffundiert das Ion (A) mit der ihm eigentümlichen Ionenbeweglichkeit.

Nach der von G. Jander in seiner Arbeit mit A. Winkel[24] entwickelten Vorstellung wird das diffundierende Ion (A) von seinem Gegenion (B) durch die große Anzahl der Ladungen des zweiten Elektrolyten praktisch elektrostatisch "entkoppelt".

Dies soll danach auch für den Fall zutreffen, wenn beide Elektrolyte kein gemeinsames Ion (B) haben. Auf dieser Grundlage sind von G. Jander[25)26)27)] und seiner Schule[28)29)30)31)32)] eine größere Anzahl von speziellen D-Werten nach einer von L.W. Öholm[33)] beschriebenen experimentellen Anordnung bestimmt und mit Erfolg zur Untersuchung von Aggregationsprozessen herangezogen worden.

Die Langweg-Diffusionsmethode[34)] erfordert nun verhältnismäßig lange Versuchszeiten und schließt somit auch die Untersuchung zeitlich veränderlicher Systeme aus. Für die Ermittlung von speziellen Diffusionskoeffizienten wurde daher, wie schon von H. Kudelka[4)], ein Kurzweg-Diffusionsverfahren angewendet. Dieses ist notwendigerweise an eine optische Konzentrationsbestimmung gebunden. Es wurde ein von H.J. Antweiler[35)] entwickeltes und von der Firma Zeiss hergestelltes Diffusionsinterferometer verwendet. Mit diesem Gerät erhält man direkt Konzentrations-Weg- (c,x)- bzw. Brechungsindexdifferenz-Weg- (n,x)- Diffusionsdiagramme in Abhängigkeit von der Zeit t. Da bei der optischen Konzentrationsbestimmung der Diffusionsprozeß der Begleitionen mit erfaßt wird, besteht hier die Schwierigkeit, diesen Anteil aus den Diagrammen zu eliminieren. Eine genauere Beschreibung und Begründung des Auswerteverfahrens ist in der Dissertation von H. Kudelka[4)] gegeben. Hier wird nur das Prinzip kurz erläutert. Zur Ermittlung des speziellen D-Wertes der Ionen (A) des Elektrolyten (AB) muß ein praktisch vollständig dissoziierender Elektrolyt (CB) bekannt sein, dessen Ionen möglichst die gleiche Beweglichkeit und damit auch den gleichen Diffusionskoeffizienten haben, wie dies z.B. für das KCl der Fall ist. Es sind dann jeweils zwei Diffusionsversuche erforderlich, die im folgenden mit Lösungs-Versuch bzw. -Diagramm und Vergleichs-Versuch bzw. -Diagramm bezeichnet werden. Im ersten Versuch (L-Diagramm) werden zwei Lösungen gegeneinander diffundiert, die den Elektrolyten (AB) in verschiedener Konzentration und einen zur elektrostatischen "Entkopplung" verwendeten Elektrolyten (DB) in gleicher Konzentration enthalten. Der in diesem Versuch

mit erfaßte Diffusionsprozeß der Komponente (B) wird im zweiten Versuch (V-Diagramm) eliminiert. Hierbei wird die Konzentration der Lösungen an (CB) so vorgegeben, daß das Konzentrationsgefälle der Teilchen (B) bei beiden Versuchen das gleiche ist. Ferner wird die Zusammensetzung von Lösung und Lösungsmittel beim V-Versuch so gewählt, daß die Diffusion der Teilchen (B) unter möglichst korrespondierenden Bedingungen erfolgt.

Zur Auswertung der Messungen wird mit Hilfe des V-Diagrammes die im L-Diagramm vorliegende Superposition der Diffusionskurven der Teilchen (A) und (B) analysiert. Hierzu werden die Konzentrationsverteilungen in allen Diagrammen an drei verschiedenen Punkten aufgestellt, wobei zweckmäßig die Anfangsverteilungen zur Zeit t = 0 und die Verteilungen nach je zwei verschiedenen Diffusionswegen gewählt werden. Es lassen sich so drei Gleichungen aufstellen, aus denen der spezielle D-Wert der Teilchen (A) errechnet werden kann. Die Lösung wird nach einem graphischen Verfahren vorgenommen. Als Hilfsgröße tritt dabei ein Quotient (r) auf, der aus der Brechungsindexdifferenz der zu eliminierenden Ionenart (B) und der Brechungsindexdifferenz des Vergleichselektrolyten (CB) gebildet wird und sich ebenfalls bei der Auswertung ergibt. Die Methode stellt hohe Anforderungen sowohl an die Ausführung der Diffusionsexperimente als auch an die Durchführung der Auswertung. Die relativen Zähigkeiten der beim L- und V-Versuch als Lösungsmittel fungierenden Lösungen müssen ebenso berücksichtigt werden, wie die bei den Versuchen zur Aufnahme der Diagramme verwendete Interferenzstreifenbreite.

Durch die Verwendung eines Projektionsverfahrens und unter Ausnutzung der im Diffusionsgesetz enthaltenen Beziehung, daß

(IV,4) $$\frac{x}{\sqrt{t}} = \text{konst.}$$

ist, lassen sich alle in Abhängigkeit von der Zeit erhaltenen Aufnahmen eines Diffusionsversuches (in der Regel 10 - 12) mit Hilfe eines Diagrammes auswerten. Hierzu wird das für die ganze Meßreihe gültige Koordinatensystem aus einer Aufnahme

bei möglichst kleiner Diffusionszeit (t = 2 min) festgelegt, und jeweils für zwei geeignet gewählte Konstanten k_2 und k_1 nach (IV,4) die der Meßreihe entsprechende Teilung der x-Koordinate vorgenommen. Dies wird für beide Teile eines Diagrammes, sowohl für den Bereich der abnehmenden als auch für das Gebiet der zunehmenden Konzentration durchgeführt. Die bei den einzelnen Zeiten aufgenommenen Bilder des Interferenzstreifensystems werden dann auf die angefertigte Matrize projiziert, und die Schnittpunkte der Diffusionskurven mit den entsprechenden x-Koordinaten ermittelt. Dabei erhält man, so wie es das Diffusionsgesetz verlangt, unabhängig von der Zeit, zwei Reihen konstanter Strecken, s_2 für k_2 und s_1 für k_1, die die Verschiebungen des Interferenzsystems nullter Ordnung angeben und über die Brechungsindexdifferenzen den an diesen Orten eines Diagramms vorliegenden Konzentrationen proportional sind. Die Ermittlung der s-Werte wird in beiden Teilen der durch die Scherfläche getrennten Diagramme vorgenommen, und über alle so erhaltenen Werte, jeweils für alle s_2 bzw. alle s_1, der Mittelwert gebildet. Die der Anfangskonzentration c_o entsprechende maximale Streifenverschiebung s_o wird aus dem Diagramm für t = 2 min. erhalten. Die hier zur Auswertung eines Diffusionsexperimentes beschriebenen Arbeiten müssen für die Berechnung spezieller D-Werte sowohl für den L-Versuch als auch für den V-Versuch vorgenommen werden. Dann erhält man D und r durch die graphische Lösung der beiden Gleichungen

(IV,5a)
$$r_{(2)} = \frac{2s_{L,2} - s_{L,0} \cdot \left[1 - \Psi\left(\frac{x_{L,2}}{2\beta_L \cdot \sqrt{t'} \cdot \sqrt{D_A}}\right)\right]}{2s_{V,2} - s_{V,0} \cdot \left[1 - \Psi\left(\frac{x_{L,2}}{2\beta_L \cdot \sqrt{t'} \cdot \sqrt{D_A}}\right)\right]}$$ und

(IV,5b)
$$r_{(1)} = \frac{2s_{L,1} - s_{L,0} \cdot \left[1 - \Psi\left(\frac{x_{L,1}}{2\beta_L \cdot \sqrt{t'} \cdot \sqrt{D_A}}\right)\right]}{2s_{V,1} - s_{V,0} \cdot \left[1 - \Psi\left(\frac{x_{L,1}}{2\beta_L \cdot \sqrt{t'} \cdot \sqrt{D_A}}\right)\right]}$$

die in der oben zitierten Arbeit begründet werden. Die darin auftretenden Größen haben folgende Bedeutung:

$s_{L,0}$ } : Maximale Streifenverschiebung im
$s_{V,0}$ } L- bzw. V-Diagramm;

$k_2 = \frac{x_2}{\sqrt{t}}$ } : Konstanten, die so gewählt werden, daß die Diffusionskurve zur Zeit t im L-Diagramm an den Stellen x_2 bzw. x_1 die Streifenverschiebungen von annähernd $\frac{s_0}{10}$ bzw. $\frac{s_0}{5}$ haben+);
$k_1 = \frac{x_1}{\sqrt{t}}$ }

$s_{L,2}$ bzw. $s_{V,2}$ } : Streifenverschiebungen an den durch die Wahl von k_2 bzw. k_1 vorgegebenen
$s_{L,1}$ bzw. $s_{V,1}$ } Diffusionswegen in Lösungs- bzw. Vergleichsdiagrammen;

β } : Vergrößerungsmaßstab (Proportionalitätsfaktor zwischen den realen Diffusionswegen in der Küvette und den projizierten Diagrammen);

Zum näheren Verständnis ist im Abschnitt (IV,c-3) ein Auswertebeispiel angegeben. Auf die beschriebene Weise wurden alle für die vorliegende Untersuchung vorgenommenen Diffusionsmessungen ausgewertet.

c) Experimenteller Teil

1. Die Diffusionsapparatur

Es werden hier nur die Grundzüge der experimentellen Anordnung skizziert. Eine ausführliche Beschreibung der Wirkungsweise ist der Arbeit von H.J. Antweiler[35] zu entnehmen.

+) Diese Festlegung ist aus Gründen einer ausreichenden Meßgenauigkeit der Strecken erforderlich; nähere Begründung siehe Lit. Nr. 4.

Der optische Teil des Apparates besteht aus einer Jamin'schen Interferenzanordnung, die durch zwei Kompensationsplatten ergänzt ist. Ein monochromatischer Lichtstrahl trifft auf die erste Strahlenteilerplatte und wird hier in zwei kohärente Komponenten zerlegt. Die kohärenten Strahlen passieren die Diffusionsküvette; einer der beiden Strahlen durchläuft den Meßkanal, der andere den Vergleichskanal. Auf der zweiten Jaminplatte werden sie wieder vereinigt. Es entsteht ein annähernd telezentrisches Interferenzstreifenbild. Mit Hilfe einer Zylinderlinse wird das Bild der Zelle in ihrer vertikalen Ausdehnung in der Filmebene einer Kamera abgebildet. Auf diese Weise erfolgt in Diffusionsrichtung eine Zuordnung der einzelnen Küvettenorte zum Interferenzstreifensystem. Während des Diffusionsprozesses erfährt nun der Strahl, der den Meßkanal passiert, je nach der Höhe der Zelle - abhängig vom Diffusionsweg x - im Gegensatz zum Vergleichsstrahl eine der dort herrschenden Konzentration proportionale Veränderung seiner optischen Weglänge. Dies bedingt im Streifenbild eine seitliche Verschiebung, die der Brechungsindexdifferenz und damit auch der Konzentration proportional ist. Es werden so (n,x) - bzw. (c,x) - Diagramme erhalten. Der Diffusionsvorgang kann auf der Mattscheibe der Kamera oder im Okular direkt verfolgt und zu bestimmten Zeiten aufgenommen werden. Durch den Einbau der Kompensationsplatten kann die Streifenbreite der Interferenzlinien verändert und somit das optische System dem Konzentrationsunterschied bzw. der maximalen Brechungsindexdifferenz der zu untersuchenden Lösungen angepaßt werden.

Die Apparatur wurde in einem temperaturkonstanten Raum aufgestellt. Das von der Firma gelieferte Gerät wurde nachjustiert. Es mußten einige Veränderungen vorgenommen werden, die zur Ausführung von Präzisionsmessungen unerläßlich sind. Darüber wurde bereits an anderer Stelle[4)] berichtet, so daß hier nicht mehr darauf eingegangen wird.

2. Ausführung der Versuche

Die notwendigen Meßlösungen für die Diffusionsversuche wurden durch Einwägen in Meßkolben aus den Stammlösungen bereitet, die für die kryoskopischen Messungen dargestellt waren. Es wurden jeweils 50 ml Lösung hergestellt, die vor dem Diffusionsversuch mindestens zwei Tage bei 20° C aufbewahrt wurden. Die Zusammensetzung der Lösungen wurde nach dem im Abschnitt (IV,b) mitgeteilten Prinzip gewählt. Dabei entsprechen

die Teilchen A den Al-Ionen,
die Teilchen B den NO_3-Ionen,
die Teilchen C und D den K-Ionen,

da hier KNO_3 sowohl als Vergleichselektrolyt als auch zur "elektrostatischen Entkopplung" verwendet wurde. Um eine möglichst weitgehende Anpassung der Bedingungen zu erreichen, unter denen die NO_3-Ionen beim "Vergleich" diffundieren, wurde sowohl zur Lösung als auch zum Lösungsmittel der zu untersuchende Stoff, hier die entsprechenden Al-Salze, in einer mittleren Konzentration $c_{V,m}$ zugefügt. Wird beim L-Versuch mit $c_{L,2}$ die Konzentration des Al-Salzes in der Lösung und mit $c_{L,1}$ die im Lösungsmittel bezeichnet, so wurde für den V-Versuch die Al-Konzentration $c_{V,m} = \frac{c_{L,2} + c_{L,1}}{2}$ gewählt. Die Zusammensetzung der Lösungen wird in Tabelle (7) wiedergegeben. Wie daraus hervorgeht, wurde die Konzentration an KNO_3 gegenüber der Konzentrationsdifferenz der diffundierenden Al-Salze für die Basizitätsgrade B = 0 bis B = 2,0 um den Faktor 30 und für B = 2,2 bis B = 2,5 um den Faktor 15 größer gewählt. Durch diesen Überschuß wird mit Sicherheit eine weitgehende Entkopplung erreicht, die nach den Erfahrungen bei Langwegdiffusionen schon bei einem 10-fachen Überschuß erreicht wird. Auf eine Beschreibung der Versuchstechnik wird hier verzichtet, da diese an anderer Stelle[4)] ausführlich dargelegt ist. Die zur Auswertung der Messungen erforderlichen relativen Zähigkeiten wurden mit einem Kapillarviskosimeter ermittelt. Die Bestimmung der Dichten erfolgte pyknometrisch.

3. Auswertebeispiel

Zur Erläuterung ist im folgenden die Berechnung des speziellen D-Wertes der Al-Kationen in einer basischen Al-Nitratlösung vom Basizitätsgrad B = 1,078 wiedergegeben. Die Auswertung wird nach den Beziehungen (IV,5a,b) vorgenommen. Die Bedeutung der hier aufgeführten Größen geht aus dem Abschnitt (IV,b) hervor. Es wird zur besseren Übersicht eine tabellarische Darstellung gewählt, die sich auch bei der praktischen Berechnung bewährt.

Tabelle 6

Zusammensetzung der Lösungen

	L - Diagramm		V - Diagramm
1	$0{,}05\left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\text{ ml Lsg.}}\right]$ (B=1,078) + 1,5 m KNO_3	1	1,5 m KNO_3 + $0{,}075\left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\text{ ml Lsg.}}\right]$ (B=1,078)
2	$0{,}10\left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\text{ ml Lsg.}}\right]$ (B=1,078) + 1,5 m KNO_3	2	$1{,}596_1$ m KNO_3 + $0{,}075\left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000\text{ ml Lsg.}}\right]$ (B=1,078)

$h_L = h_V$ +)

$z_L = 0{,}992_3$ $\qquad$ $z_V = 1{,}007_7$

(z = relative Viskosität)

β_L ++) $= \frac{20{,}35}{0{,}500} = 40{,}700$ $\qquad$ $\beta_V = \frac{20{,}35}{0{,}500} = 40{,}700$

$$x_V = \frac{\beta_V}{\beta_L} \cdot \sqrt{\frac{z_L}{z_V}} \cdot x_L \text{ +++)} = 0{,}992_3 \cdot x_L$$

$x_2 = k_2 \cdot \sqrt{t}$ mit $k_2 = 1{,}414_2$

$x_1 = k_1 \cdot \sqrt{t}$ mit $k_1 = 0{,}894_4$

$$\xi_2 = \frac{k_2 \cdot \sqrt{1440}}{2\beta} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_A}} = 0{,}659_{28} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_A}}$$

$$\xi_1 = \frac{k_1 \cdot \sqrt{1440}}{2\beta} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_A}} = 0{,}416_{96} \cdot \frac{1}{\sqrt{D_A}}$$

+) Die Streifenbreite im L-Diagramm (h_L) wurde bei der Aufnahme des V-Versuchs nicht verändert.

++) Der Vergrößerungsmaßstab wurde durch Photographieren eines nach dem Versuch in den Meßkanal eingeführten Maßstabes ermittelt, der zwei Teilstriche im Abstand von 0,500 cm mit ± 2μ Genauigkeit besitzt. Dieses Bild wird auf die Auswertematrize projiziert.

+++) Korrektur zur Berücksichtigung der Viskositätsunterschiede der Lösungsmittel von V- und L-Versuch.

Die aus den Diagrammen entnommenen Werte sind in den Tabellen 6a und 6b zusammengestellt.

Tabelle 6a (Lösungsdiagramm)

t	$\sqrt{t}$	$x_{L,2}$	$s_{L,2}$ oben	$s_{L,2}$ unten	$2s_{L,2}$	$x_{L,1}$	$s_{L,1}$ oben	$s_{L,1}$ unten	$2s_{L,1}$
6	2,449	3,464	2,58	2,51	5,09	2,191	5,14	4,94	9,96
10	3,162	4,472	2,53	$2,52_5$	$5,00_5$	2,828	5,05	$4,97_5$	9,97
15	$3,872_9$	5,477	2,53	2,50	5,03	3,605	4,85	4,75	$9,99_5$
20	4,472	6,324	2,56	2,50	5,06	4,000	5,03	$4,92_5$	10,00
30	5,477	7,476	$2,47_7$	2,53	$5,00_7$	4,899	4,99	5,01	10,00
40	6,325	8,944	$2,52_5$	2,52	$5,04_5$	5,657	5,01	5,00	10,01
50	7,071	10,000	2,54	2,47	5,01	6,324	5,02	4,98	10,00
60	7,746	10,954	2,53	2,51	5,04	6,928	4,98	5,02	$9,95_5$
70	8,367	11,832	$2,56_5$	2,47	5,03	7,483	5,02	$4,97_5$	9,60
80	8,944	12,649	2,50	$2,52_5$	5,02	8,000	4,94	5,03	$10,02_5$
90	9,487	13,461	$2,51_5$	2,47	4,98	8,485	4,99	4,97	10,08
		Mittelwert =			$5,03_3$	Mittelwert =			$9,99_9$
	$s_{L,0} = 24,17$				$\overline{2s_{L,2}} = 5,03_3$				$\overline{2s_{L,1}} = 9,99_9$

Tabelle 6b (Vergleichsdiagramm)

t	$x_{V,2}$	$s_{V,2}$ oben	$s_{V,2}$ unten	$2s_{V,2}$	$x_{V,1}$	$s_{V,1}$ oben	$s_{V,1}$ unten	$2s_{V,1}$
6	3,437	2,74	2,49	5,23	2,174	4,32	3,98	8,30
10	4,437	2,76	2,53	5,29	2,806	4,32	$4,01_5$	8,33
15	5,435	2,72	2,56	5,28	3,577	4,16	3,94	8,10
20	6,275	2,72	2,58	5,30	3,969	4,28	4,08	8,36
30	7,686	2,68	2,59	5,27	4,861	4,25	4,11	8,36
40	8,875	2,69	2,61	5,30	5,613	4,26	4,12	8,38
50	9,923	2,63	2,64	5,27	6,275	4,22	4,17	8,39
60	10,870	2,70	2,60	5,30	6,874	4,24	4,11	8,35
70	11,741	2,71	2,63	5,34	7,425	$4,26_5$	4,12	8,38
80	$12,552$	$2,66_5$	2,66	5,32	7,938	4,25	4,13	8,38
90	13,313	2,66	2,66	5,32	8,420	4,25	$4,12_5$	8,38
	Mittelwert =			$5,29_3$	Mittelwert =			$8,37_1$
	$s_{V,0} = 15,18$			$\overline{2s_{V,2}} = 5,29_3$				$\overline{2s_{V,1}} = 8,37_1$

Zur graphischen Lösung werden einige D-Werte vorgegeben:

$D_1 = 0{,}34$, $\frac{1}{\sqrt{D_1}} = 1{,}715_2$
$D_2 = 0{,}36$, $\frac{1}{\sqrt{D_2}} = 1{,}666_6$
$D_3 = 0{,}38$, $\frac{1}{\sqrt{D_3}} = 1{,}622_3$

Die Berechnung nach (IV,5a) und (IV,5b) ist in (6c) und (6d) tabellarisch wiedergegeben.

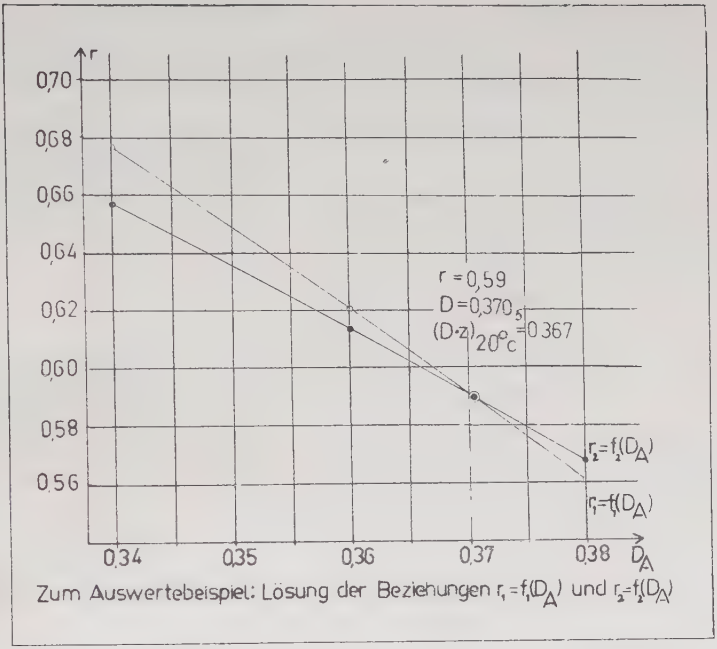
Tabelle 6c

r_2 \ D	$D_1 = 0{,}34$	$D_2 = 0{,}36$	$D_3 = 0{,}38$
ξ_2	$1{,}130_6$	$1{,}098_8$	$1{,}069_4$
$\psi(\xi_2)$	$0{,}890_1$	$0{,}879_8$	$0{,}869_5$
$[1-\psi(\xi_2)]$	$0{,}109_8$	$0{,}120_2$	$0{,}130_4$
$[1-\psi(\xi_2)] \cdot s_{L,0}$	$2{,}654_4$	$2{,}905_2$	$3{,}151_9$
$[1-\psi(\xi_2)] \cdot s_{V,0}$	$1{,}667_1$	$1{,}824_6$	$1{,}979_6$
$2s_{L,2} - [1-\psi(\xi_2)] \cdot s_{L,0}$	$2{,}378_3$	$2{,}468_1$	$3{,}313_1$
$2s_{V,2} - [1-\psi(\xi_2)] \cdot s_{V,0}$	$3{,}625_6$	$3{,}468_1$	$3{,}313_1$
r_2	0,656	0,613	0,567

Tabelle 6d

r_1 \ D	$D_1 = 0{,}34$	$D_2 = 0{,}36$	$D_3 = 0{,}38$
ξ_1	0,715	$0{,}694_9$	$0{,}676_4$
$\psi(\xi_1)$	$0{,}688_1$	$0{,}674_2$	$0{,}661_2$
$[1-\psi(\xi_1)]$	$0{,}311_8$	$0{,}325_7$	$0{,}338_7$
$[1-\psi(\xi_1)] \cdot s_{L,0}$	7,538	$7{,}872_3$	$8{,}188_2$
$[1-\psi(\xi_1)] \cdot s_{V,0}$	$4{,}734_3$	$4{,}944_2$	$5{,}142_6$
$2s_{L,1} - [1-\psi(\xi_1)] \cdot s_{L,0}$	$2{,}461_4$	$2{,}127_1$	$1{,}811_3$
$2s_{V,1} - [1-\psi(\xi_1)] \cdot s_{V,0}$	3,637	3,427	3,228
r_1	0,676	$0{,}620_7$	0,561

Für das hier angeführte Beispiel ergibt sich aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven $r_1 = f_1(D_A)$ und $r_2 = f_2(D_A)$, die Lösung $(D \cdot z)_{20^\circ C} = 0{,}36_6$ ($cm^2 \cdot d^{-1}$) und $r = 0{,}59$ (Abb. 6).



Zum Auswertebeispiel: Lösung der Beziehungen $r_1 = f_1(D_A)$ und $r_2 = f_2(D_A)$

Abb. 6

d) Ergebnisse der Diffusionsmessungen

Die ermittelten speziellen Diffusionskoeffizienten $(D \cdot z)_{20^\circ C}$ für die Al-Teilchen im System Al^{3+}-OH^--NO_3^--H_2O in Gegenwart von KNO_3 sind in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad B in Tabelle (7) mitgeteilt und in Abbildung (7) graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind in Tabelle (8a,b,c,) die von H. Kudelka[4] am System Al^{3+}-OH^--Cl^--H_2O in Gegenwart von KCl nach der Kurzwegdiffusionsmethode und die von G. Jander und A. Winkel[5] am System Al^{3+}-OH^--NO_3^--H_2O in Gegenwart von NH_4NO_3, sowie die von G. Kalweit[2] am System Al^{3+}-OH^--ClO_4^--H_2O in Gegenwart von NH_4ClO_4 nach der Langwegdiffusionsmethode erhaltenen Werte aufgeführt und in Abbildung (7) mit eingezeichnet.

Tabelle 7

B	Zusammensetzung der Lösungen für den L-Versuch Lsgmitt.(1) / Lösung (2)	Zusammensetzung der Lösungen für den V-Versuch Lsgmitt.(1) / Lösung (2)	Konzentrationsdifferenz zwischen L_2-L_1 Δc_{Al}	Konzentrationsdifferenz zwischen V_2-V_1 Δc_{KNO_3}	größte Diff.-Zeit in min. $t_{(max)}$	r	(D·z)
0,00	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,050	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,150	60	0,58	$0,45_8$
	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,100	1,650 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
0,40	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,130	70	0,61	$0,41_8$
	"	1,630 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
0,88	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,106	70	0,65	$0,36_8$
	"	1,606 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
0,88	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,106	70	0,59	$0,37_1$
	"	1,606 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
1,078	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	$0,096_1$	90	0,59	$0,36_7$
	"	$1,596_1$ m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
1,40	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,080	70	0,62	$0,31_7$
	"	1,580 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					

Tabelle 7 (Fortsetzung)

B	Zusammensetzung der Lösungen für den L-Versuch Lsgmitt.(1) / Lösung (2)	Zusammensetzung der Lösungen für den V-Versuch Lsgmitt.(1) / Lösung (2)	Konzentrationsdifferenz zwischen L_2-L_1 Δc_{Al}	Konzentrationsdifferenz zwischen V_2-V_1 Δc_{KNO_3}	größte Diff.-Zeit in min. $t_{(max)}$	r	$(D\cdot z)_{20^\circ}$
1,80	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,050	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,060	70	0,68	$0,27_6$
	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,100	1,560 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
1,80	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,060	70	0,64	$0,26_6$
	"	1,560 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
2,00	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075	0,050	0,050	70	0,66	$0,24_2$
	"	1,550 m KNO_3 + c_{Al} = 0,075					
2,24	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,050	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,100	0,100	0,076	90	0,65	0,21
	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,150	1,576 m KNO_3 + c_{Al} = 0,100					
2,49	"	1,500 m KNO_3 + c_{Al} = 0,100	0,100	0,051	90	0,66	$0,17_1$
	"	1,551 m KNO_3 + c_{Al} = 0,100					

Die Konzentrationen der Al-Salzlösungen (c_{Al}) sind in $\left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000 \text{ ml Lsg.}}\right]$ angegeben.

Tabelle 8a

Meßwerte nach H. Kudelka[4] (Kurzwegdiffusionsmethode) gemessen an Lösungen der Konzentration c = 0,1 [g-Atome Al / 1000 ml Lsg.]

B	Lösungsmittel	$(D \cdot z)_{20^\circ}$
0,00	1,5 m KCl	0,453
0,00	"	0,449
0,40	"	0,419$_6$
0,60	"	0,397
0,80	"	0,384
1,00	"	0,347
1,20	"	0,332
1,40	"	0,297
1,60	"	0,276
1,80	"	0,270
2,00	"	0,256
2,20	"	0,224
2,20	"	0,237
2,51	"	0,172

Tabelle 8b

Meßwerte nach G. Kalweit[2] (Langwegdiffusionsmethode) gemessen an Lösungen der Konzentration c = 0,1 [g-Atome Al / 1000 ml Lsg

B	Lösungsmittel	$(D \cdot z)_{20}$
0,00	$HClO_4$+NH_4ClO_4	0,459
		0,434
0,00	1 m NH_4ClO_4	0,464
		0,431
0,25	" "	0,444
		0,435
0,50	" "	0,445
		0,433
0,75	" "	0,423
		0,408
		0,414
1,00	" "	0,380
		0,391
		0,355
1,25	" "	0,342
		0,372
		0,353
1,50	" "	0,314
		0,323
		0,344
1,75	" "	0,313
		0,315
		0,305
2,00	" "	0,298
		0,287
		0,290
		0,298

Daraus ist zu entnehmen, daß die $(D \cdot z)_{20^\circ C}$- Werte der Al-Ionen für B = 0, die nach der Langwegmethode an Al-Nitrat- und -Perchlorat-Lösungen ermittelt wurden, gut mit den nach dem Kurzwegverfahren an Chlorid- und Nitratlösungen erhaltenen Werten übereinstimmen. Mit einiger Sicherheit kann daraus gefolgert werden, daß in diesen Lösungen, unabhängig von der Art der begleitenden Anionen, die gleichen hydratisierten Al-Kationen vorliegen. Es ist somit kein Hinweis

Tabelle 8c

Meßwerte[+)] nach G. Jander und A. Winkel[5)] (Langwegdiffusionsmethode) gemessen an Lösungen der Konz. $c = 0{,}1 \left[\frac{\text{g-Atome Al}}{1000 \text{ ml Lsg.}}\right]$

B	Lösungsmittel	$(D \cdot z)_{20^\circ}$
0,00	1 m HNO_3	0,462
0,00	1 m HNO_3	0,442
0,00	1 m NH_4NO_3	0,461
0,00	"	0,423
0,20	"	0,420
0,49	"	0,385
0,49	"	0,383
0,97	"	0,365
1,30	"	0,383
1,50	"	0,330
1,95	"	0,272
2,04	"	0,260
2,46	"	0,245

für eine merkliche Komplexbildung gegeben. Dieses Ergebnis kann andererseits auch als Bestätigung der von G. Jander[24)] gegebenen Vorstellung über die Diffusion von Elektrolyten in konzentrierten Salzlösungen betrachtet werden, da nur auf diese Weise die Übereinstimmung mit der hier angewendeten Auswertungsmethode leicht erklärt werden kann. Die an höher basischen Lösungen ermittelten D-Werte weichen stärker von einander ab. Einerseits stimmen die nach dem Kurzwegdiffusionsverfahren an basischen Al-Chlorid[4)]- und Al-Nitrat-Lösungen für den Bereich B = 0 bis B = 1,2 und für die Punkte B = 1,8 und B = 2,5 sehr gut überein. Die Abweichungen der für B = 1,4, B = 1,6, B = 2,0 und B = 2,2 erhaltenen Werte voneinander sind zwar nur klein, liegen jedoch außerhalb der Fehlergrenze der Methode. Darauf wird an anderer Stelle noch eingegangen werden (vergl.S.62). Wesentlich größere Unterschiede der D-Werte höher basischer Lösungen bestehen jedoch zwischen den hier vorliegenden und den nach der Langwegmethode ausgeführten Messungen. Diese streuen offenbar viel stärker, und es ist äußerst schwierig, daraus einen bestimmten

+) Die Umrechnung der von G. Jander und A.Winkel angegebenen $(D \cdot z)_{10^\circ}$ - auf $(D \cdot z)_{20^\circ}$ - Werte erfolgte nach Gleichung $D_{t_1} = \frac{D_{t_2}}{1+0{,}026(t_2-t_1)}$ mit $t_2 > t_1$.

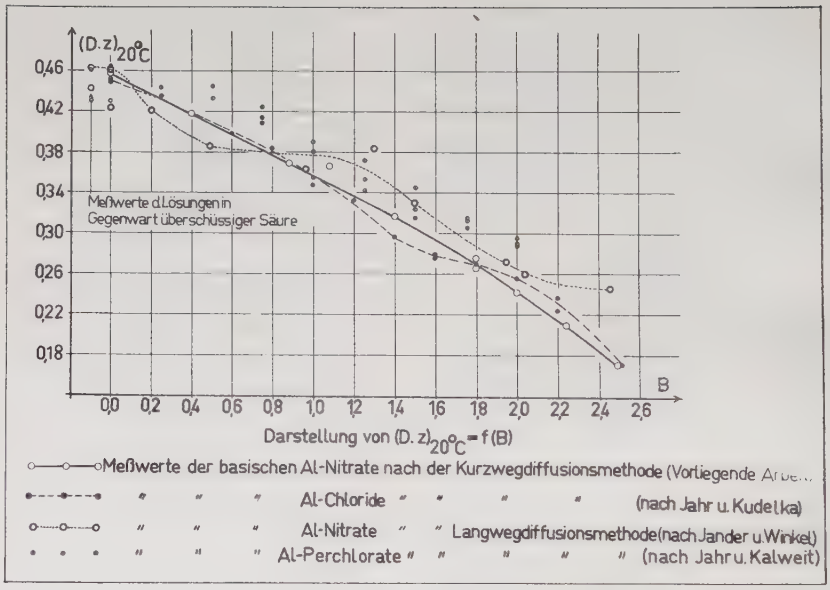


Abb. 7

Verlauf mit steigendem Basizitätsgrad anzugeben. Eine ausführliche Diskussion der Meßergebnisse im Hinblick auf die in basischen Al-Nitrat-Lösungen bei fortschreitender Hydrolyse sich bildenden Polykationen erfolgt zweckmäßig erst unter Heranziehung der kryoskopisch ermittelten Teilchenzahlen im nächsten Abschnitt.

e) Vergleich der Diffusionsmessungen mit den salzkryoskopischen Untersuchungen

Zur Auswertung von Diffusionsmessungen an Lösungen, in denen sich infolge von Aggregationsprozessen ähnlich aufgebaute Teilchen mit größerer Masse bilden, wird in der Regel die von E. Riecke[36] begründete Beziehung

(IV,6) $$D \cdot \sqrt{M} = \text{konst.}$$

zweckmäßig in der Form

$$D_o \cdot \sqrt{M_o} = D_i \cdot \sqrt{M_i} \qquad \text{(IV,7)}$$

herangezogen. Auf das vorliegende System zugeschnitten, ist D_o der spezielle D-Wert der beim Basizitätsgrad B = 0 vorliegenden, nicht aggregierten Al-Kationen und M_o deren Ionengewicht; D_i und M_i sind die entsprechenden Werte für B = i. Ausgangspunkt für die Anwendung von (IV,7) ist die Festsetzung des Ionengewichtes für das als Bezugsgröße fungierende nicht aggregierte, aber solvatisierte Al-Ion. Hier wird ein 6-fach hydratisiertes Ion $\left[Al(H_2O)_6\right]^{3+}$ angenommen+). Wird keine bestimmte Vorstellung über den Aufbau der aggregierten Teilchen zugrunde gelegt und die einfachste Annahme gemacht, daß das Teilchengewicht in den Lösungen bei B = i durch

$$M_i = n_i \cdot M_o \qquad \text{(IV,8)}$$

gegeben sei, dann ist der mittlere Aggregationsgrad nach (IV,7) auf Grund der Diffusionsmessungen nach

$$n_{i,D_i} = \left(\frac{D_o}{D_i}\right)^2 \qquad \text{(IV,9)}$$

zu errechnen. Aus den salzkryoskopischen Messungen ist, nach (III,8), die Beziehung

$$D_i = D_o \cdot \sqrt{1 - \frac{B_i}{2{,}68}} \qquad \text{(IV,10)}$$

zu erhalten, nach der ein monotoner, parabolischer Verlauf der Abhängigkeit D = f(B) zu erwarten wäre++). Dies ist offenbar bei allen an basischen Al-Salzen in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad ermittelten D-Werten n i c h t der Fall, unabhängig davon, welche Methode verwendet wurde, oder welche Anionen die Al-Kationen begleiten. An dieser Aussage ändert sich auch nichts, wenn bestimmte Vorstellungen über den Aufbau

+) Vergl. hierzu die ausfuhrliche Diskussion bei G. Kalweit. Diss. Berlin T. U. 1956.

++) Die Darstellungen von K = f(B) und D = f(B) sind also in ihrem Verlauf n i c h t direkt miteinander vergleichbar.

der Polykationen zugrunde gelegt werden, indem die Änderung der Anzahl der koordinativ gebundenen Wassermoleküle im Verlauf der Aggregation berücksichtigt wird. Unter der Voraussetzung, daß die Koordinationszahl 6 der Al-Ionen bei der Aggregation erhalten bleibt, läßt sich dann ein Zusammenhang zwischen dem Aggregationsgrad n_i und dem Teilchengewicht M_i herleiten. Dabei wird die aus den kryoskopischen Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit zu folgernde Verknüpfung der Koordinationsoktaeder über diol-Brücken (also über Kanten) zugrunde gelegt. Das Ionengewicht eines Teilchens bei B = i läßt sich dann nach

$$M_i = n_i M_{Al} + n_i B_i M_{OH} + (4n_i + 2 - n_i B_i) \cdot M_{H_2O} \qquad (IV,11)$$

berechnen. Der Zusammenhang zwischen n_i und D_i ist danach durch

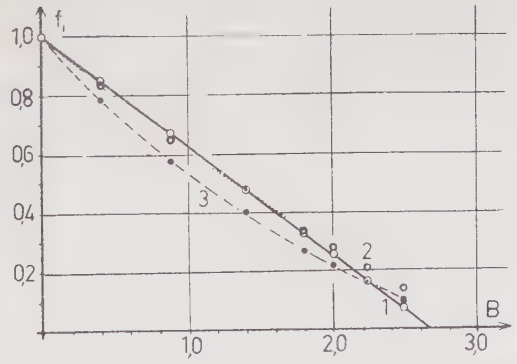
$$n_{i,D_i} = \frac{\left(\frac{D_0}{D_i}\right)^2 M_o - 2 M_{H_2O}}{M_{Al} - 4M_{H_2O} - B_i(M_{H_2O} - M_{OH})} \qquad (IV,12)$$

gegeben. Zum Vergleich sind die nach (IV,9) und (IV,12) aus den Diffusionsmessungen erhaltenen Werte für n_i und f_i in Tabelle (9) den kryoskopisch ermittelten Daten gegenübergestellt und zur Übersicht in Abbildung (8) graphisch dargestellt+). Es ist zu ersehen, daß keine gute Übereinstimmung besteht. Dies gilt sowohl für die einzelnen Werte als auch, in verstärktem Maße, für die erhaltenen Abhängigkeiten. Die bessere Übereinstimmung zwischen den kryoskopischen Messungen und den Diffusionsmessungen ist noch (bis zum Basizitätsgrad B=1,8) für die auf (IV,8) zurückgehende Berechnung nach (IV,9) gegeben. Für höher basische Lösungen werden die Abweichungen dann aber sehr groß. Es ließe sich zwar unter der Annahme einer strengen Gültigkeit der Beziehung (IV,7) eine Vorstellung über den Aggregationsverlauf entwickeln, welche die D-Werte mit den kryoskopischen Ergebnissen in gute Übereinstimmung bringt, doch ist dies nicht sinnvoll, da die Gültigkeit der Beziehung (IV,7) nicht gesichert ist.

+) Zum zahlenmäßigen Vergleich eignen sich besser die n_i-, zum graphischen Vergleich die f_i-Werte.

Tabelle 9

B	$n_{i,K}=\frac{2,68}{2,68-B_i}$ (kryoskop.)	n_{i,D_i} nach (IV,12)	n_{i,D_i} nach (IV,9)	$f_{i,k}=\frac{1}{n_{i,K}}$ (kryoskop.)	f_{i,D_i} nach (IV,12)	f_{i,D_i} nach (IV,9)
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,40	$1,17_5$	$1,26_7$	$1,19_9$	$0,85_1$	$0,78_3$	$0,83_4$
0,88	$1,48_3$	$1,75_1$	1,54	$0,67_2$	$0,57_1$	$0,69_4$
1,40	$2,09_3$	$2,51_5$	$2,08_5$	$0,47_7$	$0,39_7$	$0,47_9$
1,80	$3,04_4$	$3,74_2$	$2,96_5$	$0,32_5$	$0,26_7$	$0,33_7$
2,00	$3,94_1$	$4,60_9$	$3,57_9$	$0,25_4$	$0,21_7$	$0,27_9$
2,24	6,09	$6,25_7$	$4,75_2$	$0,16_4$	0,16	0,21
2,49	$14,10_5$	$10,15_1$	$7,25_7$	$0,07_{09}$	$0,09_8$	$0,13_8$



Faktoren der mittleren Teilchenzahlabnahme in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad, $f_i = f(B)$,

Kurve 1: salzkryoskopisch erhaltener Verlauf

Kurve 2: aus Diffusionsmessungen nach der $D\sqrt{M}$-Regel berechnet, wenn Änderungen d. Koordinationswasserhülle bei d. Aggregation nicht berücksichtigt werden

Kurve 3: berechnet nach d. $D\sqrt{M}$-Regel unter Berücksichtigung d. Änderungen d. Koordinationswasserhülle bei d. Aggregation über μ-diol Brücken

Abb. 8

stimmung bringt. Hierzu müßte die Annahme gemacht werden, daß im Anfang der Aggregation keine Verringerung der koordinierten Wassermolekeln erfolgt und erst in höher basischen Lösungen (von B = 1,8 ab) eine verstärkte Abnahme beginnt, die dann sogar zu wasserärmeren Produkten führt, als dies nach (IV,11) zu erwarten ist. Eine solche Deutung wäre aber äußerst gewagt, zumal sie die strenge Gültigkeit der Riecke'schen Regel postulieren würde. Nun hat sich aber gezeigt, daß die auf Grund der Beziehung (IV,7) erhaltenen Aussagen in mehreren Fällen[37)38)39)40)] nicht mit den kryoskopisch ermittelten und völlig gesicherten Ergebnissen übereinstimmen[+)]. Da den salzkryoskopischen Messungen ein höherer Grad an Aussagesicherheit zukommt, besteht hier andererseits die Möglichkeit, eine Beziehung zwischen den aus den Teilchenzahlmessungen mit Hilfe bestimmter Vorstellungen sich ergebenden Ionengewichten und den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln.

Die Gleichung (IV,6) ist nur ein Sonderfall der allgemeinen Relation

$$D \cdot M^{\alpha} = c \qquad \text{(IV,13)}$$

die zur Beschreibung der Abhängigkeit zwischen D-Wert und Teilchengewicht dient. Zur Ermittlung der Größen α und c in (IV,13) werden die Ionengewichte aus den kryoskopischen Daten berechnet, indem die durch (IV,8) und (IV,11) festgelegten Vorstellungen verwendet werden. Dann erhält man unter Berücksichtigung von (III,8) aus (IV,8) die Beziehung

$$M_i = \frac{2,68}{2,68-B_i}\left[(M_{Al}+4M_{H_2O}) - B_i(M_{H_2O}-M_{OH})\right] + 2M_{H_2O} \qquad \text{(IV,14)}$$

[+)] Diese stimmen auch mit den auf exakten pH-Messungen basierenden Berechnungen der Schule von L.G. Sillen(41)in der Regel vorzüglich überein. Andererseits soll damit keineswegs die Bedeutung der Riecke'schen Beziehung in Frage gestellt werden, die diese für die Entwicklung der Chemie der Poly-Säuren und -Basen hatte und in vielen Fällen auch heute noch hat.

und andererseits aus (IV,11) den Ausdruck

(IV,15) $$M_i = M_o \frac{2{,}68}{2{,}68-B_i}$$ bzw.

(IV,15a) $$M_i = 135 \cdot \frac{2{,}68}{2{,}68-B_i}$$

Die angegebenen Beziehungen (IV,14) und (IV,15) sowie (IV,9) und (IV,12) wurden unter der Annahme eines kontinuierlichen Verlaufs der Aggregation gewonnen. Sie gelten im gleichen Maße aber auch dann, wenn nur ein einziges Gleichgewicht für den gesamten Vorgang maßgebend wäre.

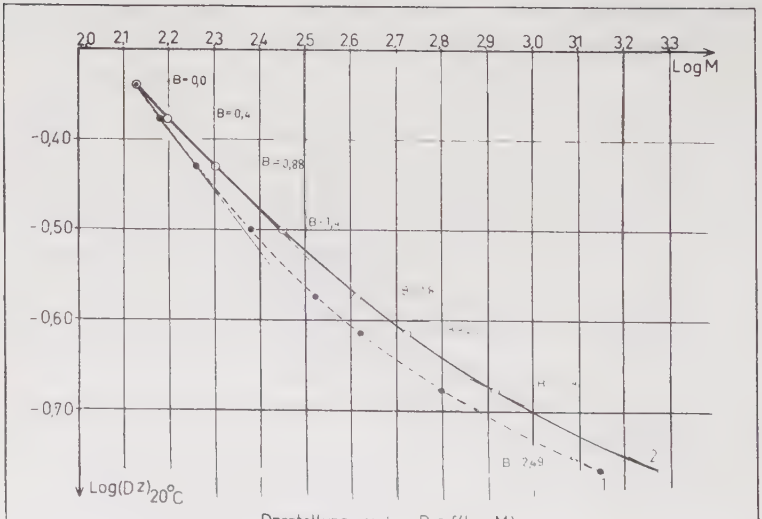
Die nach (IV,14) und (IV,15) berechneten Werte sind in Tabelle (10) aufgeführt, die zugleich die zur doppelt-logarithmischen Auftragung von (IV,13) erforderlichen Daten enthält. Die graphische Darstellung von $\log D_i = f(\log M_i)$ (Abb.9) zeigt, daß unabhängig von den zugrunde gelegten Vorstellungen hier keine linearen Kurven erhalten werden, wie es eigentlich zu erwarten wäre, wenn eine Beziehung der Form (IV,13) für den gesamten Aggregationsbereich gelten würde. Die Konstanten der Gleichung ändern ihren Wert offenbar laufend mit zunehmendem Ionengewicht. Die Grenzwerte, die α und c im hier vorliegenden Fall annehmen, werden zweckmäßig durch die eingezeichneten Geraden für die jeweils am Anfang und am Ende der beiden Kurven liegenden benachbarten Meßpunkte angegeben. Diese Werte sind in Tabelle (11) zusammengestellt. Es geht daraus hervor, daß nur der Anfang des Aggregationsvorganges durch die Riecke'sche Regel befriedigend wiedergegeben wird, und dies auch nur für den Fall, daß dabei keine Änderungen der Koordinationswasserhülle in Betracht gezogen werden. Hier weicht auch der Wert für c nur wenig von den für diese Konstante allgemein gefundenen Zahlenwerten ab[+]. Für den gesamten Aggregationsbereich würden wir jedoch, allein auf Diffusionsmessungen gestützt, zu falschen Aussagen gelangen, wenn ihre Auswertung

---

[+] Vergleiche die bei G. Jander und A. Winkel[24] angegebenen Werte.

Tabelle 10

B	$(D \cdot z)_{20^\circ}$	M_i nach (IV,14)	M_i nach (IV,15)	$\log(D \cdot z)_{20^\circ}$	$\log M_i$ nach (IV,14)	$\log M_i$ nach (IV,15)
0,00	$0,45_8$	135,0	135,0	- 0,339	$2,130_3$	$2,130_3$
0,40	$0,41_8$	151,9	158,6	- 0,378	$2,181_8$	$2,198_6$
0,88	$0,37_1$	182,1	201,0	- 0,430	2,260	$2,303_2$
1,40	$0,31_7$	$240,3_5$	282,6	- 0,499	$2,380_2$	$2,451_1$
1,80	$0,26_6$	$332,0_2$	411,1	- 0,575	$2,521_1$	$2,613_9$
2,00	$0,24_2$	418,3	532,0	- 0,616	$2,621_4$	$2,725_5$
2,24	0,21	$624,6_3$	822,2	- 0,678	$2,795_6$	$2,914_9$
2,49	$0,17_1$	$1397,3_1$	1904,2	- 0,767	$3,145_2$	$3,279_6$



Darstellung von Log D = f(Log M)

Bei d Berechnung d Ionengewichte aus den Kryoskopischen Werten wurde die Änderung des Koordinationswassers bei d Aggregation bei d Kurve 1: o—o—o berücksichtigt (unter d Annahme einer μ-diol-Verknüpfung), bei d Kurve 2: •- -•- -• nicht berücksichtigt

Abb. 9

nach (IV,7) vorgenommen wird. Nach neueren Vorstellungen[42)43)] ist die Riecke'sche Beziehung (unter bestimmten Voraussetzungen) auch nur als Grenzgesetz zu werten, so daß eine strenge Gültigkeit gar nicht zu erwarten ist.

Aus den Diffusionsmessungen läßt sich jedoch, wenn die hier angewendete Auswertemethode benutzt wird, mit einiger Sicherheit eine andere wichtige Aussage über die hier untersuchten Systeme machen. Die annähernde Konstanz der als Hilfsgrößen eingeführten r-Werte in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad

Tabelle 11

Berechnet nach (IV,14): Kurvenzug 1; für μ-diol-Bindung und unter Berücksichtigung der Anderung des Koordinationswassers bei der Aggregation.

Grenzwert für den Bereich	α	c	Ausdruck	Angenäherte Gesetzmäßigkeit
B = 0 bis B = 0,4	0,68	12,6	$D \cdot M^{0,68} = 12,6$	$D \cdot \sqrt[3]{M^2} = 12,6$
B = 2,24 bis B=2,48	$0,24_8$	1,03	$D \cdot M^{0,24_8} = 1,03$	$D \cdot \sqrt[4]{M} = 1,03$

Berechnet nach (IV,15): Kurvenzug 2; ohne Zugrundelegung einer bestimmten Vorstellung und ohne Berücksichtigung der Anderung des Koordinationswassers bei der Aggregation.

Grenzwert für den Bereich	α	c	Ausdruck (IV,13)	Angenäherte Gesetzmäßigkeit
B = 0 bis B = 0,4	0,52	5,85	$D \cdot M^{0,52} = 5,85$	$D \cdot \sqrt{M} = 5,85$
B = 2,24 bis B=2,48	0,24	1,04	$D \cdot M^{0,24} = 1,04$	$D \cdot \sqrt[4]{M} = 1,04$

und ihre zahlenmäßige Größe weisen darauf hin, daß keine Nitrato-Komplexe gebildet, oder NO_3-Gruppen in die Polykationen eingebaut werden. Bei den Diffusionsversuchen im System Al^{3+}-OH^--Cl^--H_2O in Gegenwart von KCl und mit KCl als "Vergleich", wurde gefunden, daß 59 % der beobachteten Brechungsindexdiffe-

renz der KCl-Lösungen auf die Cl-Ionen entfallen müßten. Dieses Ergebnis wurde von H. Ressel im Laboratorium von K.F. Jahr in einem ganz anderen System, durch Diffusionsversuche an K_2WO_4-Lösungen in Gegenwart von KCl und mit KCl als "Vergleich", befriedigend bestätigt, indem dort für die Hilfsgröße r_{K^+} der Wert (100 - 59) · $\frac{1}{100}$ in guter Näherung erhalten wurde+), so daß die Bedingung $r_{K^+} + r_{Cl^-} = 1$ erfüllt ist. Unter der Voraussetzung der Additivität ist danach für die hier ausgeführten Messungen der Wert $r_{NO_3'} = 0{,}56$ zu erwarten++). Wie aus Tabelle (7) hervorgeht, sind die erhaltenen Zahlenwerte ($\bar{r}_{NO_3'} = 0{,}63$) größer. Dies kann jedoch einerseits darauf zurückgeführt werden, daß die r-Werte allgemein mit einem größeren Fehler behaftet sind (vergl. Lit. 4) und andererseits die Voraussetzungen zur Anwendung der Auswertemethode infolge der hier doch größeren Unterschiede in den Beweglichkeiten der NO_3'- und K^+- Ionen nicht mehr so gut erfüllt werden. Trotzdem kann die oben ausgesprochene Aussage, daß keine NO_3'-Ionen in die Polykationen eingebaut werden, aufrecht erhalten werden, da andernfalls ein wesentlich kleinerer Wert für die Hilfsgröße r zu erwarten wäre.

+) Der bei diesem Versuch nach der Kurzwegmethode erhaltene spezielle D-Wert für das Wolframation stimmt praktisch vollständig mitden nach der Langwegmethode ermittelten Werten überein.

++) Die Berechnung wurde hier wie folgt vorgenommen:

$(\Delta n)_{n/10}$ KCl in Gegenwart von 1,5mKCl$= 8{,}9_5 \cdot 10^{-4}$ bei $\lambda = 546 m\mu$

$(\Delta n)_{n/10}$ KNO_3 in Gegenwart von 1,5m$KNO_3 = 8{,}3_6 \cdot 10^{-4}$ bei $\lambda = 546 m\mu$

$(\Delta n)_{n/10}$ $Cl' = r_{Cl'} \cdot 8{,}9_5 \cdot 10^{-4} = 0{,}59 \cdot 8{,}95 \cdot 10^{-4} = 5{,}2_8 \cdot 10^{-4}$ bei $\lambda = 546 m\mu$

$(\Delta n)_{n/10}$ $K^+ = 8{,}9_5 \cdot 10^{-4} - 5{,}2_8 \cdot 10^{-4} = 3{,}6_7 \cdot 10^{-4}$ bei $\lambda = 546 m\mu$

$(\Delta n)_{n/10}$ $NO_3' = 8{,}3_6 \cdot 10^{-4} - 3{,}6_7 \cdot 10^{-4} = 4{,}6_9 \cdot 10^{-4}$ bei $\lambda = 546 m\mu$

$(\Delta n)_{n/10}$ $NO_3' = r_{NO_3'} \cdot 8{,}36 \cdot 10^{-4}$,

woraus sich für $r_{NO_3'} = \frac{3{,}67 \cdot 10^{-4}}{8{,}36 \cdot 10^{-4}} = 0{,}56$ ergibt.

V. Vergleich der Ergebnisse mit den Untersuchungen anderer Autoren und Entwicklung der Vorstellungen, die sich über die Hydrolysevorgänge in basischen Al-Salzlösungen ergeben

Es ist zweckmäßig, zuerst die auf Grund gleicher Untersuchungsmethoden erhaltenen Aussagen miteinander zu vergleichen. Hierzu sind in Tabelle (12a,b) die nach der salzkryoskopischen Methode ermittelten Faktoren der mittleren Teilchenzahlabnahme für die bisher untersuchten Al-Salze zusammengestellt und in Abbildung (10) in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad dargestellt. Es werden zuerst die an basischen Al-Nitraten vorgenommenen Messungen diskutiert. Dabei ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den von K.F. Jahr und A. Brechlin[1)] erhaltenen und den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen. Die Abhängigkeiten $K = f(c)$ sind, wie aus der Abbildung (3), Kapitel (III) hervorgeht, für neutrale und niedriger basische Lösungen nicht linear, wie dies auch an Al-Sulfaten[3)] im System $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ - Eis und an Al-Chloriden[4)] im Eutektikum KCl - Eis beobachtet wurde. Die Kurvenkrümmung kann durch die Messung möglichst kleiner Konzentrationen experimentell als gesichert gelten[+)]. Es werden somit andere K_o- Werte erhalten als bei der Extrapolation unter Verwendung einer linearen Abhängigkeit. Dadurch findet auch die besonders große Abweichung des Meßpunktes für $B = 0{,}5$ eine plausible Erklärung. Die anderen von K.F. Jahr und A. Brechlin[1)] erhaltenen K_o- Werte liegen praktisch ebenfalls in Abhängigkeit vom Basizitätsgrad auf einer Geraden. Unterschiede in der absoluten Lage der einzelnen Meßpunkte zu den hier ermittelten Werten können zum Teil auf die von den Autoren verwendete Darstellungsmethode zurückgeführt werden. Hierdurch können, bedingt durch die experimentellen Schwierigkeiten, Unsicherheiten in der Konzentrationsangabe und im Basizitätsgrad auftreten; es ist auch mit einem Einfluß der Darstellungsmethode auf die Eigenschaften der Lösungen zu rechnen[++)].

+) Für eine Lösung vom Basizitätsgrad B=0 wurde dies für das Al-Sulfat im System Eis-Glaubersalz auch mit einer wesentlich empfindlicheren Meßanordnung neuerdings von K. Wegener im Laboratorium von K.F. Jahr bestätigt.

++) Vergleiche die Ausführungen in Abschnitt (Ib), Seite 6 und 7.

Tabelle 12a

n_i- und f_i-Werte der salzkryoskopischen Teilchenzahlmessungen an basischen Al-Salzen der Systeme

Al^{3+}-OH^--NO_3^- in KNO_3 - Eis (vorliegende Arbeit)			Al^{3+}-OH^--NO_3^- in KNO_3 - Eis (Jahr u. Brechlin[1])			Al^{3+}-OH^--Cl^- in KCl - Eis (Jahr u. Kudelka[4])		
B_i	n_i	f_i	B_i	n_i	f_i	B_i	n_i	f_i
0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00
0,20	$1,06_5$	$0,93_8$	0,50	1,40	$0,71_4$	0,20	1,08	$0,92_6$
0,40	$1,13_8$	0,88	1,00	1,52	0,66	0,40	1,18	$0,84_7$
0,60	1,29	0,77	1,50	2,20	0,45	0,60	1,28	0,78
0,80	1,44	0,69	2,00	3,06	0,33	0,80	1,43	0,70
$1,07_8$	1,67	0,59	2,50	9,27	0,11	1,00	1,58	$0,63_3$
1,20	1,86	0,53				1,20	$1,78_6$	0,56
1,40	2,22	0,45				1,40	$2,08_3$	0,48
1,60	2,73	0,36				1,60	2,50	0,40
1,80	3,35	0,29				1,80	3,06	$0,32_7$
2,00	4,10	0,24				2,00	$3,84_6$	0,26
2,19	5,29	0,18				2,20	$5,55_5$	0,18
2,40	7,80	0,12				0,24	10,70	$0,09_3$
2,48	15,61	$0,06_4$				2,54(E)	16,13	$0,06_2$

Dies dürfte sich jedoch nur an den höher basischen Lösungen stärker bemerkbar machen. Andererseits ist auch zu bedenken, daß auf Grund der Entwicklung der Arbeitsmethoden die Sicherheit zugenommen hat, mit der salzkryoskopische Messungen jetzt durchgeführt werden können.

Der bei den ersten Untersuchungen des Systems Al^{3+}-NO_3^--OH^--H_2O von K.F. Jahr und A. Brechlin[1] im Eutektikum Eis - KNO_3 gefundene nicht monotone Verlauf der Kurve K_o = f(B) kann somit nicht bestätigt werden. Einerseits zeigt sich, daß die für K_o = f(B)

Tabelle 12b

n_i- und f_i-Werte der salzkryoskopischen Teilchenzahlmessungen an basischen Al-Salzen der Systeme

Al^{3+}-OH^--ClO_4^- in NH_4ClO_4 - Eis (Jahr u. Kalweit[2])			Al^{3+}-OH^--SO_4^{2-} in $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (Jahr u. Kudelka[3])		
B_i	n_i	f_i	B_i	n_i	f_i
0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00
0,10	$1,20_4$	0,83	0,22	1,17	$0,85_7$
0,25	1,28	0,78	0,40	$1,28_5$	$0,77_8$
0,50	$1,63_9$	0,61	0,60	1,49	$0,67_2$
0,75	$1,63_9$	0,61	0,80	1,68	$0,59_4$
1,00	1,61	0,62	1,00	2,06	$0,48_5$
1,25	2,00	0,50	1,20	2,53	$0,39_5$
1,50	$2,08_3$	0,48	1,40	3,41	$0,29_3$
1,75	2,50	0,40	1,60	4,57	$0,21_8$
2,00	4,00	0,25	1,72	5,72	$0,17_5$

ermittelten 6 Meßpunkte offenbar nicht ausreichen, um eine Kurve mit drei Wendepunkten zu zeichnen. Darüber hinaus ist auch der diskutierte direkte Vergleich mit der von G. Jander und A. Winkel[5] erhaltenen Kurve für $D = f(B)$ nicht ohne weiteres möglich, da, wie bereits ausgeführt (Kapitel IV,e, Seite 50,51), die Abhängigkeiten $K_o = f(B)$ und $D = f(B)$ selbst dann nicht symbat verlaufen können, wenn die Beziehung $D \cdot \sqrt{M} = \text{const.}$ als gültig angesehen wird.

Nach den hier vorliegenden Messungen besteht eine praktisch vollständige Übereinstimmung mit den am System Al^{3+}-OH^--Cl^--H_2O im Eutektikum Eis - KCl erhaltenen Ergebnissen. Für die Anzahl der je angelagertes Al-Teilchen in den Polykationen im Mittel gebundenen OH-Gruppen wurde bei den Chloriden der Wert t = 2,7

und hier bei den Nitraten der Wert t = 2,68 gefunden. In beiden Systemen wird eine streng lineare Abnahme der mittleren Teilchenzahl erhalten, wie dies auch für das System Al^{3+}-OH^--SO_4^{--}-H_2O im Eutektikum Eis - Glaubersalz gefunden wurde; nur mit dem Unterschied, daß sich dort für t der Wert 2,0 ergibt. Es ist bemerkenswert, daß die am Chlorid- und Nitrat-System durchgeführten Teilchenzahlmessungen eine so gute Übereinstimmung zeigen (die Abweichungen liegen praktisch innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethode), obwohl die als Lösungsmittel verwendeten Eutektika eine um 10° C verschiedene Schmelztemperatur haben, und obwohl auch Unterschiede in den Salzkonzentrationen der Lösungsmittel vorliegen+). Dieser Befund bestätigt die Aussagesicherheit salzkryoskopischer Untersuchungen und ihre weitgehende Unabhängigkeit von der Art der verwendeten Lösungsmittel. Es geht daraus eindeutig hervor, daß die Hydrolyse- und Aggregationsprozesse in basischen Al-Chlorid- und Al-Nitrat-Lösungen innerhalb der Nachweisbarkeitsgrenze analog verlaufen. Ein gleiches Verhalten ist auch bei den basischen Al-Perchlorat-Lösungen zu erwarten. Dies wird besonders durch einen Vergleich mit den von C. Brosset[44] an basischen Al-Perchlorat-Lösungen durchgeführten pH-Messungen wahrscheinlich gemacht. Die später nach einem vollkommeneren Verfahren von L.G. Sillen, J. Brosset und G. Biedermann[45] ausgewerteten experimentellen Ergebnisse lassen sich nach Angabe der Autoren durch verschiedene Vorstellungen deuten. Es sind jedoch für bestimmte Aggregationsgrade nur ganz bestimmte t-Werte möglich. Dabei ergibt sich für die aus den hier mitgeteilten salzkryoskopischen Messungen an Al-Nitrat- und -Chloridlösungen resultierende obere Begrenzung für t = 2,7 eine Übereinstimmung des von L.G. Sillen und Mitarbeitern diesem Wert für t zugeordneten Aggregationsgrades mit den kryoskopisch ermittelten Teilchenzahlen, wie sie besser nicht erwartet werden kann. Dies gilt sowohl für die Annahme eines kontinuierlichen, wie für die eines diskontinuierlichen Ver-

+) Die Konzentrationen an KNO_3 im Eutektikum Eis - KNO_3 beträgt $c \sim 1{,}2 \left[\frac{g\text{-Mole}}{1000\,g\,H_2O}\right]$ im Eutektikum KCl - Eis ist die Konzentration $c \sim 3{,}2 \left[\frac{g\text{-Mole}}{1000\,g\,H_2O}\right]$

laufs der Aggregation zwischen denen auch L.G. Sillen und Mitarbeiter nicht unterscheiden können.

Aus der Abbildung (10) ist zu entnehmen, daß die von G. Kalweit[2] am System Al^{3+}-OH^--ClO_4^--H_2O im Eutektikum NH_4ClO_4-Eis ermittelten fünf Messpunkte im Bereich B = 1,0 bis B = 2,0 nahezu statistisch um die für $\bar{t} = 2,68$ bzw. t = 2,7 geltenden Kurven verteilt sind. Nur für B < 1,0 sind die Abweichungen groß. Dies führt bei Beachtung der vorausgegangenen Erörterungen zu der Vermutung, daß auch hier die bereits für die erste kryoskopische Untersuchung des Systems Al^{3+}-OH^--NO_3-H_2O gegebene Begründung für die Abweichungen zutreffend ist, da auch diese Lösungen durch Einrühren von Lauge dargestellt wurden.

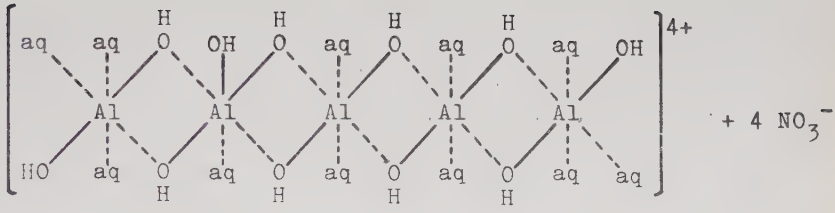
Auf eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse anderer Autoren[6)46)47)48)] wird hier verzichtet, da diese erst kürzlich[4)] vorgenommen wurde. Es soll hier nur die Arbeit von G. Klenert und G. Denk[49)] erwähnt werden. Die von den Autoren entwickelte Vorstellung, daß nach Art einer Disproportionierung im Laufe der Zeit eine Aufspaltung der Hydrolyseprodukte in monomere Al-Teilchen und höher basische, höher aggregierte Produkte erfolgt, könnte eine Erklärung für den Befund bieten, daß die Abhängigkeit D = f(B) bei den basischen Al-Nitraten etwas anders verläuft als bei den basischen Al-Chloriden, da die Lösungen vor der Messung verschieden lange aufbewahrt waren. Eine Veränderung in der Verteilung der Teilchengewichte hat aber eine Änderung im Mittelwert des D-Wertes zur Folge, während sich dies bei den Teilchenzahlmessungen nicht bemerkbar macht.

Aus den vorliegenden Untersuchungen über den Lösungszustand der Al-Teilchen bei fortschreitender Hydrolyse kommen wir zu dem Ergebnis, daß zwischen den Al-Chlorid-, Al-Nitrat- und Al-Perchlorat-Lösungen kein merklicher Unterschied besteht, und daß die Hydrolysenreaktionen für alle drei Salze durch die gleiche Beziehung

$$(V,1)\quad nAl^{3+} + 2,7(n-1)H_2O \rightleftharpoons \left[Al(Al(OH)_{2,7})_{n-1}\right]^{(0,3n+2,7)+} + 2,7(n-1)H^+$$

wiedergegeben werden kann; n bedeutet in (V,1) den m i t t l e r e n Aggregationsgrad der komplexen Kationen des Aluminiums. Die Beziehung (V,1) gilt unabhängig davon, ob in den basischen Al-Salzlösungen eine Fülle von Hydrolyseprodukten vorliegt, deren mittlere Kettenlänge im wesentlichen von der Basizität abhängt, und bei denen die Konzentrationsverteilung der verschiedenen Kettenlängen bei gegebener Basizität einer Gausskurve folgt, oder aber, ob nur ein oder einige wenige höher basische Polykationen mit den monomeren Hydrolyseprodukten im Gleichgewicht stehen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse lassen eine Entscheidung zwischen beiden Deutungsmöglichkeiten noch nicht zu.

L.G. Sillen, C. Brosset und G. Biedermann[45] neigen für die basischen Al-Perchlorat-Lösungen zur zweiten Deutungsmöglichkeit, indem sie ein von der Basizität abhängiges Gleichgewicht zwischen einem monomeren und einem ringförmigen hexameren Hydrolyseprodukt diskutieren. Für das letztere spricht u. a. die Tatsache, daß sich ein solches hexameres Hydrolyseprodukt im Kristallgitter des Hydrargillits, $Al(OH)_3$, als Baustein erkennen läßt. Da aber der in dieser Arbeit geschilderte und durch Gleichungen wie (V,1) symbolisierte Hydrolyse- und Aggregationsverlauf keineswegs auf die Lösungen der Al-Salze beschränkt ist, sondern auch an den Lösungen der Salze zahlreicher anderer schwacher mehrwertiger Basen beobachtet wird (vergl. G. Jander u. K.F. Jahr[32]), z.B. von $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$, deren Hydroxydstrukturen ganz andersartig sind, und bei denen wesentlich höhere Aggregationsgrade als bei den basischen Al-Salzen erreicht werden, erscheint immer noch die von G. Jander gewählte, hier zuerst genannte Art der Deutung wahrscheinlicher. Folgt man ihr, so hat man in Al-Nitrat-Lösungen z.B. vom Basizitätsgrad B = 2,14 am häufigsten Teilchen vom Typus



anzunehmen. Diese Deutung steht auch mit dem Ergebnis der Diffusionsmessungen im Einklang, daß am Aufbau der Polykationen offenbar keine Anionen beteiligt sind (vergl.S.56)

Eine deutlich nachweisbare Einwirkung der Anionen, also eine Abhängigkeit der Aggregation vom begleitenden Gegenion, liegt von den bisher untersuchten Al-Salzen offensichtlich nur bei den basischen Al-Sulfaten vor. Schon ein Blick auf Abbildung (10) läßt erkennen, daß hier offenbar ein anderer

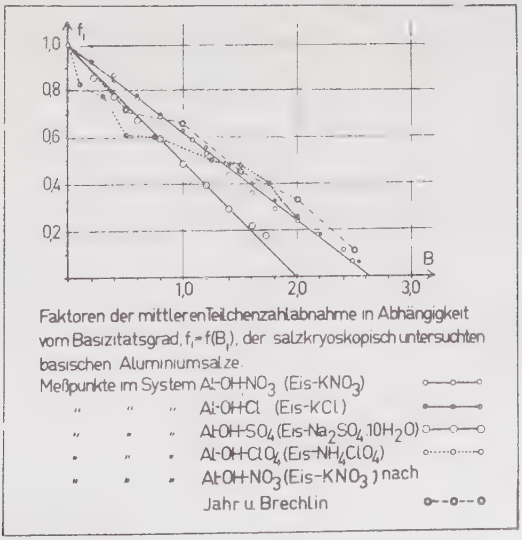


Abb. 10

Chemismus der Hydrolyse und Aggregation vorliegt: die Anzahl der je angelagertes Al-Teilchen in den Polykationen im Mittel gebundenen OH-Gruppen ist hier entsprechend kleiner (t = 2,0). Ferner sind die beobachteten Aggregationsgrade bei gleicher Basizität der Lösung wesentlich größer, und die höherbasischen Lösungen können schon durch Zusatz von wenig Wasser zur Abscheidung schwerlöslicher Hydrolyseprodukten gebracht werden, was bei Nitrat-, Chlorid- und Perchlorat-Lösungen nicht beobachtet wird. Jedoch muß auch hier eine diol-Verknüpfung der Koordinationsoktaeder angenommen werden.

VI. Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Darstellung basischer Aluminiumnitratlösungen mit Hilfe von Ionenaustauschern angegeben. Danach wurden klare und haltbare Lösungen bis zu einem Verhältnis von 2,5 OH-Gruppen je Al-Teilchen bereitet, die frei von Fremdelektrolyten sind. An diesen Lösungen wurden salzkryoskopische Teilchenzahlmessungen im Eutektikum KNO_3 - Eis ausgeführt. Die für die einzelnen Lösungen auf unendliche Verdünnung extrapolierten molaren Gefrierpunktserniedrigungen nehmen mit steigendem Basizitätsgrad völlig geradlinig ab. Der mittlere Aggregationsgrad wächst dabei stetig nach einer hyperbolischen Funktion, wobei die maximal beobachteten Werte auf ungefähr 15 - 16 miteinander verknüpfte Al-Ionen hinweisen. Die Anzahl der je angelagertes Al-Teilchen in den Polykationen im Mittel gebundenen OH-Gruppen wurde zu t = 2,68 bestimmt. Es wird gefolgert, daß eine μ- diol-Bindung vorliegt, d. h., daß eine Verknüpfung der Koordinationsoktaeder über Kanten erfolgt, wobei ca. 75 % der vorhandenen OH-Gruppen verolt wären, wenn ein kettenartiger Aufbau der Polykationen angenommen wird. Nach der vorliegenden Untersuchung läßt sich nicht entscheiden, ob die Aggregation kontinuierlich über eine größere Anzahl von Zwischenstufen verläuft, oder ob nur ein oder wenige höher aggregierte Teilchenarten ausgezeichneter Stabilität gebildet werden. Doch wird der erstgenannten Deutung der Vorzug gegeben.

Es wurden an den basischen Aluminiumnitratlösungen Diffusionsmessungen nach einer Kurzwegmethode ausgeführt, die mit einer optischen Konzentrationsbestimmung arbeitet. Aus dem Vergleich mit den salzkryoskopischen Ergebnissen geht hervor, daß der Zusammenhang zwischen D-Wert und Teilchengewicht offenbar nicht durch eine einheitliche Beziehung über den gesamten Aggregationsbereich wiedergegeben werden kann. Die Auswertung der Diffusionsmessungen nach der Riecke'schen Regel würde hier zu falschen Ergebnissen führen. Es läßt sich jedoch infolge des verwendeten Auswerteverfahrens und einer speziellen Versuchsdurchführung die Aussage machen, daß keine Nitrationen

am Aufbau der Polyionen beteiligt sind.

Die Untersuchung führt zu dem Ergebnis, daß die Hydrolyse- und Aggregationsvorgänge im System Al^{3+}-OH^--NO_3^--H_2O praktisch mit denen identisch sind, die für das System Al^{3+}-OH^--Cl^--H_2O gelten. Da dies, wie wahrscheinlich gemacht wird, auch für die basischen Perchlorate zutrifft, sind die Eigenschaften der basischen Al-Salzlösungen unabhängig von der Art der begleitenden Anionen (Cl', NO_3', ClO_4') soweit diese einwertig sind und sich von starken Säuren ableiten. Die Hydrolyse- und Aggregationsprozesse in basischen Aluminiumsulfatlösungen verlaufen dagegen anders.

VII. Literaturverzeichnis

1) K.F.Jahr u. A.Brechlin : Z.anorg.Chem. 270, 257 (1952)

2) G.Kalweit : Dissertation, Techn. Universität Berlin (1956)

3) H.Kudelka : Diplomarbeit, Techn. Universität Berlin (1954)

4) H.Kudelka : Dissertation, Freie Universität Berlin (1960)

5) G.Jander u. A.Winkel : Z.anorg.Chem. 200, 257 (1931)

6) H.W.Kohlschütter u. P.Hantelmann : Z.anorg.Chem. 248, 319 (1941)

7) A.I.Vogel : A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, S, 449

8) A.I.Vogel : A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 123

9) R.Loewenherz : Z.phys.Chem. 18,71 (1895)

10) J.Livingston,R.Morgan u. H.K.Benson : Z.anorg.Ch. 55,262 (1907)

11) J.Livingston,R.Morgan u. P.T.Owen : Z.anorg.Ch. 56, 168 (1908)

12) E.Cornec u. H.Muller : C. r. 194, 1735 (1932)

13) K.F.Jahr,A.Brechlin,M.Blanke u. R.Kubens : Z.anorg.Chem. 270, 240 (1952)

14) G.N.Lewis u. M.Randall : Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, Mc Graw-Hill, New York, (1924) S. 219

15) R.Haase : Z. f. Naturforschung 8a, 380 (1953)

16) H.Groeber : Diss. TH München (1908), S. 24, nach Landolt-Börnstein

17) Hering : These de l'Université de Strasbourg, U. 32 (1926)

18) H.J.Muller : Ann. Chim. 8, 143 (1937)

19) L.G.Sillen : Acta Chem. Scand. 8, 299 (1954)

20) L.G.Sillen : Acta Chem. Scand. 8, 318 (1954)

21) W.Jost : Diffusion,Fortschritt der phys.Chem. Bd.1, Steinkoff,Darmstadt (1957)

22) Tables of the Error Funktion and its Derivative, U.S.Department of Commerce, National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 41.

23) R.Abegg u. E.Bose : Z.phys.Chem. 30, 545 (1899)

24) G.Jander u. A.Winkel : Z.phys.Chem. 149, 97 (1930)

25) G.Jander u. H.Möhr : Z.phys.Chem. A 190, 81 (1942)

26) G.Jander u. H.Schulz : Z.anorg.Chem. 144, 225 (1925)

27) G.Jander,K.F.Jahr u. H.Witzmann : Z.anorg.Chem. 217, 65 (1934)

28) W.Heukeshoven u. A.Winkel : Z.anorg.Chem. 213, 1 (1933)

29) G.Jander,K.F.Jahr u. W.Heukeshoven : Z.anorg.Chem. 194, 383 (1930)

30) G.Jander u. K.F.Jahr : Kolloid-Beih. 41, 1 (1935)

31) G.Jander u. K.F.Jahr : Kolloid-Beih. 41, 297 (1935)

32) G.Jander u. K.F.Jahr : Kolloid-Beih. 43, 295 (1936)

33) L.W.Oeholm : Z.phys.Chem. 70, 378 (1910)

34) G.Jander u. H.Schulz : Kolloid-Z. Erg.-Bd. 36, 113 (1925)

35) H.J.Antweiler : Chemie-Ingenieur-Technik 24, 284 (1952)

36) E.Riecke : Z.phys.Chem. 6, 564 (1890)

37) G.Jander,D.Mojert u. T.Aden : Z.anorg.Chem. 180, 129 (1920)

38) G.Jander u. K.F.Jahr: Z.anorg.Chem. 212, 1 (1933).

39) K.F.Jahr u. I.Hapke: Dissertation, Techn. Universität Berlin (1955).

40) K.F.Jahr u. L.Schoepp: Diplomarbeit, Techn.Universität Berlin (1954)

41) F.J.C.Rossotti and H.Rossotti: Acta Chem. Scand. 10, 957-984 (1956)

42) K.Wirtz: Z.Elektrochem. 58, 109 (1954)

43) A.Gierer u. K.Wirtz: Z.Naturforschung 8a,532 (1953)

44) C.Brosset: Acta Chem. Scand. 6, 910 (1952).

45) C.Brosset , G.Biedermann u. L.G.Sillen: Acta Chem. Scand. 8, 1917 (1954).

46) G.Denk u. L.Bauer: Z.anorg.Chem. 267, 89 (1951).

47) G.Denk u. J.Alt: Z.anorg.Jhem. 269, 245 (1952)

48) W.D.Treadwell u. M.Zürcher: Helv. Chim. Acta 15, 980 (1932).

49) G.Klenert u. G.Denk: Z.anorg.Chem. 301, 171 (1959).

Die vorliegende Arbeit wurde vom Juni 1957 bis Mai 1961 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.K.F. Jahr angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof.Dr.K.F. Jahr, möchte ich für die Stellung der Aufgabe sowie für die stetige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlichst danken.

Für wertvolle Anregungen und Ratschläge bei der Abfassung der Arbeit danke ich besonders Herrn Dr. Herbert Kudelka.

Dem Senator für Wirtschaft und Kreditwesen des Landes Berlin spreche ich gleichfalls meinen Dank für die Gewährung eines ERP-Stipendiums aus.

Mein Lebenslauf

Ich, Lalji T r i p a t h i , wurde am 20. 7. 1929 als Sohn des Headmasters of the Jamalapur High School, Satya Narain Tripathi in Seur, Jaunpur, Indien, geboren. Von 1935 bis 1942 besuchte ich die Grundschule in Rampur - Jaunpur und kam im Alter von 13 Jahren an das R.S.K.D.I. College Jaunpur, wo ich im Jahre 1947 die Hochschulreife erlangte. Von 1947 - 1949 studierte ich am Queen's College in Banaras Englisch, Mathematik, Physik und Chemie und setzte nach Ablegung der Interscience-Prüfung mein Studium in den genannten Fächern an der Hindu-Universität in Banaras fort, an der ich 1952 den Grad eines Bachelor of Science und 1954 mit einer Arbeit über die Extraktion des Aluminiumhydroxyds aus Bauxit den Grad eines Master of Science erwarb. Am Training College in Allahabad erhielt ich von 1954 - 1955 Unterricht im Lehren und wurde 1955 Lector für Chemie am Queen's College in Banaras. Es war mein Wunsch, meine chemische Ausbildung mit einer Doktorarbeit in Deutschland fortzusetzen. Seit Juni 1957 habe ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. F. J a h r am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin an der vorliegenden Dissertation gearbeitet. Infolge einer schweren Krankheit mußte ich meine Arbeit für ein Jahr unterbrechen und konnte sie somit erst im Mai 1961 abschließen.